

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Інженерно-фізичний факультет

Кафедра фізики металів

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»

В.о. завідувача кафедри

_____ Світлана ВОЛОШКО

«__» _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

**за освітньо-науковою програмою «Металофізичні процеси та їх
комп'ютерне моделювання»**

зі спеціальності 132 Матеріалознавство

**на тему: «Вплив йонного опромінення на структурно-фазові
перетворення в тонких плівках Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr при термічному
відпалі»**

Виконала:

студентка VI курсу, групи ФМ – 81мн

Грищенко Вікторія Андріївна _____

Керівник:

Професор, доктор ф.-м наук Волошко С.М. _____

Консультант з охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях:

Професор, д.т.н.

Левченко О.Г. _____

Консультант з нормоконтролю:

Асистент

Шаповалова Н.А. _____

Рецензент:

Доцент, д.т.н.

Костецький Ю.В. _____

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студентка _____

Київ – 2020 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Інженерно-фізичний факультет

Кафедра фізики металів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 132 Матеріалознавство

Освітньо-наукова програма «Металофізичні процеси та їх комп'ютерне моделювання»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Світлана ВОЛОШКО

«___» _____ 20__ р.

**ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту**

Грищенко Вікторії Андріївні

1. Тема дисертації «Вплив йонного опромінення на структурно-фазові перетворення в тонких плівках Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr при термічному відпалі», науковий керівник дисертації Волошко Світлана Михайлівна, проф. доктор ф.-м наук, затверджені наказом по університету від «17» березня 2020 р. № 893-с

2. Термін подання студентом дисертації _____

3. Об'єкт дослідження: плівкові композиції Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr

4. Вихідні дані: літературні дані та результати особистих експериментів.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: 1. Провести порівняльний аналіз структурно-фазових перетворень за умов вакуумного термічного відпалу та відпалу в аналогічному інтервалі температур з додатковою йонно-плазмовою обробкою. 2. Дослідити процес взаємної дифузії компонентів систем за умов термічного та йонного впливів.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: зображення мікроструктур, графіки, таблиці.

7. Орієнтовний перелік публікацій: Structural and phase transformation in nanoscale Cu/Cr system under heat and ion actions / I.O. Kruhlov, I. E. Kotenko, V. A. Hryshchenko and other // Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 2019, Vol. 41, No. 1, pp. 1 – 11 (in Russian).

8. Консультанти розділів дисертації*

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
|---|---|----------------|------------------|
| | | завдання видав | завдання прийняв |
| Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях | Левченко О.Г., професор | | |

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

| № з/п | Назва етапів виконання магістерської дисертації | Термін виконання етапів магістерської дисертації | Примітка |
|-------|--|--|----------|
| 1 | Огляд джерел та написання літературного огляду | | |
| 2 | Визначення методики дослідження структурно-фазових перетворень в тонких плівках Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr | | |
| 3 | Отримання зразків та виконання експериментальних досліджень | | |
| 4 | Аналіз та оформлення отриманих результатів | | |
| 5 | Оформлення висновків | | |
| 6 | Написання магістерської дисертації | | |
| 7 | Попередній захист МД | | |
| 8 | Захист на засіданні ЕК | | |

Студентка

Вікторія ГРИЩЕНКО

Науковий керівник дисертації

Світлана ВОЛОШКО

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 81 сторінка, 41 рисуноків, 12 таблиць, 38 літературних джерел.

ТОНКОПЛІВКОВА КОМПОЗИЦІЯ, СТРУКТУРНО – ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ, ТЕРМІЧНИЙ ВІДПАЛ, ЙОННА ОБРОБКА, ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ

Об'єкт досліджень: структурно-фазові перетворення в наночарових композиціях Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr за умов вакуумного термічного відпалу та з додатковою йонно-плазмовою обробкою.

Мета роботи: дослідження особливостей впливу попередньої йонно-плазмової обробки на структурно-фазові перетворення у тонких плівках Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr за умов термічного відпалу.

Методи дослідження: мас-спектрометрія вторинних йонів, трансмісійна електронна мікроскопія, *in-situ* високоенергетична електронна дифракція.

Досліджено особливості формування структури та фазового складу систем Cu/Cr, Ni/Cr та Ni/Cu/Cr при відпалі у вакуумі у широкому температурному інтервалі.

Тонкоплівкові композиції були одержані шляхом термічного випаровування у вакуумі і, в подальшому, піддавалися йонно-плазмовій та термічній обробці до температур 690 °C. Після обробки плівки досліджено методами мас-спектрометрії вторинних йонів, трансмісійною електронною мікроскопією, *in-situ* високоенергетичною електронною дифракцією.

Зафіксовано розвиток окисно-відновних процесів, які ефективно контролюються шляхом використання додаткового плазмового оброблення плівок. Йонний низькоенергетичний вплив стабілізує структуру досліджуваних систем шляхом гальмування процесів рекристалізації.

ABSTRACT

Master thesis: 81 pages, 41 figure, 12 tables, 38 references.

THIN FILM COMPOSITION, STRUCTURAL – PHASE TRANSFORMATIONS, THERMAL ANNEALING, ION ACTION, ELECTRONIC MICROSCOPY

The object of research is structural-phase transformations in nanolayer compositions Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr under conditions of vacuum thermal annealing and with additional ion-plasma action.

The purpose is to study the peculiarities of the influence of preliminary ion plasma action on structural-phase transformations in thin films Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr under conditions of thermal annealing.

Research methods: secondary-ion mass spectrometry, transmission electron microscopy, *in-situ* high-energy electron diffraction.

The peculiarities of the formation of the structure and phase composition of the Cu/Cr, Ni/Cr and Ni/Cu/Cr systems during annealing in vacuum in a wide temperature range have been studied.

The thin film compositions were obtained by thermal evaporation in vacuum and subsequently subjected to ion-plasma and heat treatment to temperatures of 690 °C. After processing the film, it was investigated by secondary-ion mass spectrometry, transmission electron microscopy, *in-situ* high-energy electron diffraction.

The development of redox processes, which are effectively controlled by the use of additional plasma treatment of films, has been recorded. Ionic low-energy effect stabilizes the structure of the studied systems by inhibiting recrystallization processes.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ..... | 9 |
| ВСТУП..... | 10 |
| 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД..... | 11 |
| 1.1 Вплив йонної обробки на тонкоплівкові матеріали..... | 11 |
| 1.2 Особливості дифузійного фазоутворення в тонкоплівкових композиціях Cu/ Cr..... | 14 |
| 1.3 Особливості дифузійних процесів та властивості композицій Ni/Cr..... | 18 |
| 1.4 Особливості дифузійного фазоутворення в тонкоплівкових композиціях Ni/Cu/Cr..... | 24 |
| 1.5 Висновки до розділу 1..... | 28 |
| 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ..... | 29 |
| 2.1 Об'єкти дослідження..... | 29 |
| 2.2 Визначення пошарового розподілу компонентів методом мас-спектрометрії вторинних йонів (МСВЙ)..... | 29 |
| 2.3 Дослідження мікроструктури та фазового складу методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ)..... | 31 |
| 2.4 Йонно-плазмова обробка..... | 33 |
| 2.5 Висновки до розділу 2..... | 35 |
| 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА..... | 36 |
| 3.1 Структурно-фазові перетворення в системі Cu/Cr при термічному впливі та попередній йонно-плазмовій обробці..... | 36 |
| 3.2 Особливості фазоутворення композиції Ni/Cr..... | 40 |
| 3.3 Особливості структурно-фазових перетворень у композиції Cu/Cr/Ni до та після йонно-плазмової обробки..... | 43 |
| 3.4 Визначення пошарового розподілу компонентів досліджуваної системи методом МСВЙ..... | 49 |
| 3.5 Висновки до розділу 3..... | 52 |

| | |
|--|----|
| 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ..... | 54 |
| 4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів..... | 54 |
| 4.1.1 Аналіз параметрів приміщення та мікроклімату..... | 54 |
| 4.1.2 Аналіз освітлення виробничого приміщення..... | 57 |
| 4.1.3 Аналіз складу повітря робочої зони..... | 57 |
| 4.1.4 Аналіз рівня вібрацій та шуму..... | 59 |
| 4.1.5 Виробниче випромінювання..... | 59 |
| 4.2 Електробезпека в лабораторії..... | 59 |
| 4.3 Вентиляція..... | 60 |
| 4.4 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях..... | 61 |
| 4.4.1 Пожежна безпека..... | 61 |
| 4.4.2 Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях..... | 63 |
| 4.5 Висновки до розділу 4..... | 63 |
| 5 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП ПРОЕКТУ..... | 64 |
| 5.1 Опис ідеї проекту..... | 64 |
| 5.2 Розрахунок планової собівартості проведення дослідження..... | 64 |
| 5.2.1 Визначення заробітної плати персоналу..... | 65 |
| 5.2.2 Визначення розміру єдиного соціального внеску..... | 67 |
| 5.2.3 Визначення вартості матеріалів..... | 67 |
| 5.2.4 Визначення вартості спеціального обладнання і приладів..... | 67 |
| 5.2.5 Визначення витрат на службові відрядження..... | 67 |
| 5.2.6 Визначення вартості робіт і послуг сторонніх організацій..... | 67 |
| 5.2.7 Визначення інших прямих неврахованих витрат..... | 68 |
| 5.2.8 Визначення накладних витрат..... | 68 |
| 5.2.9 Визначення планової кошторисної вартості науково-дослідної роботи..... | 68 |
| 5.3 Висновки до розділу 5..... | 72 |
| ВИСНОВКИ..... | 74 |

| | |
|-------------------------------------|----|
| CONCLUSIONS..... | 76 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ..... | 78 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія

МСВЙ – мас-спектрометрія вторинних йонів

ІМС – інтегральні мікросхеми

РФС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

УФС – ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія

АЕС – атомно-емісійна спектроскопія

ГЦК – гранецентрована кубічна ґратка

ОЦК – об’ємно-центрована кубічна ґратка

ДІГМ – дифузійно-індукована зерногранична міграція

ВСТУП

Одержання високоякісних і відтворюваних за параметрами шарів нанорозмірної товщини є одним з найважливіших технологічних процесів формування структур дискретних напівпровідникових приладів, а також активних і пасивних елементів інтегральних мікросхем, фотошаблонів.

Пріоритетним напрямом сучасного матеріалознавства насамперед є розвиток технологій одержання матеріалів та вивчення властивостей багатокомпонентних систем, наприклад на основі міді, хрому та нікелю.

Так, велику кількість робіт було присвячено вивченню дифузійних, структурних, термодинамічних, електрофізичних властивостей, що змінюються під впливом плазми та термообробки, оскільки ці характеристики є визначальними у формуванні якості матеріалів.

Зі зменшенням товщини металевих шарів спостерігаються нетипові для масивного стану структури з новими властивостями. Дослідження подібних структур значно розширює спектр як експериментальних досліджень, так і практичних властивостей цих матеріалів, що мають перспективу використання у високих нанотехнологіях.

Метою роботи є дослідження особливостей впливу попередньої йонно-плазмової обробки на структурно-фазові перетворення у тонких плівках Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr за умов термічного відпалу.

Відповідно до поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- відпрацювання методики одержання нанорозмірних плівкових систем та режимів їх йонно-плазмової обробки.
- порівняльний аналіз структурно-фазових перетворень за умов вакуумного термічного відпалу та термічного відпалу в аналогічному інтервалі температур з додатковою йонно-плазмовою обробкою.
- дослідження процесів взаємної дифузії компонентів в нанорозмірних системах за умов термічного та йонного впливів та порівняння з масивним станом речовини.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Вплив йонної обробки на тонкоплівкові матеріали

Йонне розпилювання (рис. 1.1) можна пояснити з позицій імпульсного механізму впливу прискорених йонів на поверхневі частинки матеріалу, що бомбардується. В атомному масштабі це явище порівняне з ударом двох більярдних куль, з яких одна являє собою падаючий йон, а інша – атом твердого тіла, зустрінутого йоном. При розпилюванні речовини 3 йон 1 передає імпульс енергії його атому, який, у свою чергу, може передати імпульс іншим атомам, викликавши тим самим каскад зіткнень, як це зображено стрілками [1].



Рисунок 1.1 – Схема йонного розпилення [1]

У тому випадку, коли поверхневий атом 2 речовини 3, що розпорошується, одержить достатній для розриву зв'язку з найближчими сусідніми атомами імпульс енергії, спрямований від поверхні, він покине її. Напрямок польоту цього атома відповідає напрямку отриманого імпульсу.

Показником ефективності процесу йонного розпилення є коефіцієнт розпилення, виражений числом вилучених частинок речовини, яка розпорошується, що доводяться на один бомбардуючий йон, і звичайно

становить від часток одиниць до декількох одиниць. Коефіцієнт розпилення залежить від енергії йона, його маси, кута падіння, матеріалу, що розпорошується та стану його поверхні [1].

В роботі [2] досліджено вплив тривалості обробки йонами Ar поверхні сплаву оксиду індію з оловом товщиною 150 нм, осадженого на скляну підкладку, на електронну структуру матеріалу. Тривалість йонного розпорошення йонами інертного газу становила 2 с, 4 с, 10 с, 22 с, 32 с і 50 с.

Дослідження проводилось методами рентгенівської та ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії (РФС та УФС), обробка поверхні матеріалу йонами Ar проводилась безпосередньо в камері спектрометру. За допомогою УФС визначалась енергія виходу вторинних електронів, яка нормувалась за шкалою кінетичної енергії для оцінки робочої функції (рис. 1.2) [2].

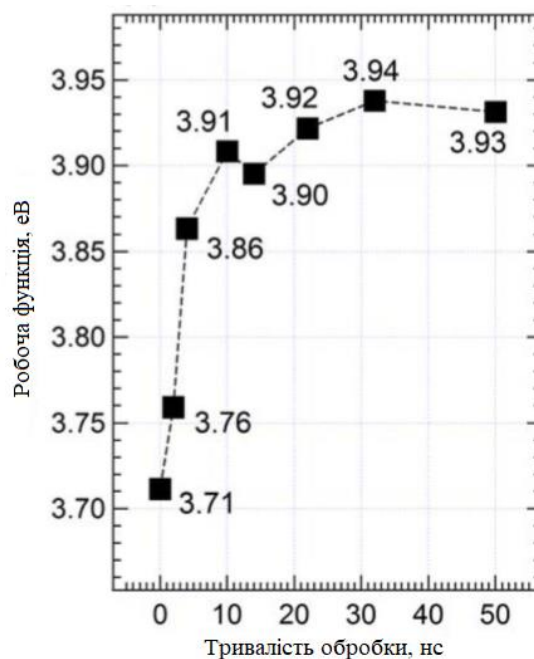


Рисунок 1.2 – Залежність робочої функції ОІС від тривалості обробки [2]

Отримані методом РФС результати пов'язувалися з залишковим забрудненням поверхні матеріалу, яке пов'язано з існуючими в матеріалі хімічними зв'язками, а отже – і з його електронною структурою.

Результати дослідження засвідчили, що робоча функція зростає на 0,2 еВ після йонної обробки тривалістю 10 с, після чого спостерігається її насичення. Дані, отримані методами УФС і РФС дозволили зробити висновок, що поверхневі забруднення викликали утворення позитивних диполів на межі розділу поверхневих забруднень з оксидом, що спричинило зменшення робочої функції на 0,2 еВ, а після йонної обробки впродовж 10 с поверхневі забруднення ефективно видаляються – як наслідок, робоча функція оксиду зростає. Йонне розпорошення Ag впродовж більш як 10 с не приводить до зміни робочої функції оксиду, але, як виявлено методом РФС, обумовлює зміну його поверхневої стехіометрії [2].

Автори роботи [3] дослідили електронні та морфологічні зміни, викликані бомбардуванням йонами Ag двошарової тонкоплівкової композиції Cu(20 нм)/Ni(40 нм), осадженої на підкладинку монокристалічного Si (100) методом термічного випаровування у високому вакуумі. Дослідження електронних станів на поверхні композиції до та після бомбардування впродовж 10 хв., 20 хв. і 40 хв. здійснювались методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Йонна обробка проводилась в камері спектрометра, енергія йонного променя становила 3 кеВ. Також проведено дослідження морфології поверхні плівкового матеріалу за допомогою атомно-силової мікроскопії.

Як виявлено за допомогою спектроскопічних досліджень, на поверхні плівки після осадження сформувалися оксиди міді CuO. В процесі йонного бомбардування кисень з поверхні видаляється та реєструються чіткі сигнали від Cu, що свідчить про відсутність оксидів в об'ємі композиції. Сигнал від Ni досягається лише після бомбардування впродовж 40 хв. [3].

Дослідження поверхні плівки методом атомно-силової мікроскопії до йонної обробки засвідчило наявність мідних наноструктур з розмірами близько 40 нм, вкритих оксидами Cu та вуглеводнями. Після бомбардування впродовж 10 хв розмір наночастинок Cu сягав 100 нм, також спостерігалось видалення з них кисню [3].

Зміну морфології поверхні в процесі йонного бомбардування автори пов'язують з ерозією поверхневих атомів під дією йонного променя, а також з додатковим утворенням дефектів в процесі обробки.

Йонна обробка впродовж 40 хв призводить до утворення на поверхні ямок, шириною від 100 нм до 300 нм та середньою глибиною близько 10 нм. Утворення ямок відбувається за рахунок дефектів, створених йонним пучком та тих, що були присутні в зразку після осадження. Ці дефекти хаотично розподіляються в матеріалі, що спричиняє хаотичне розташування ямок. Варіації в щільності дефектів викликають розподіл розмірів ямок [3].

1.2 Особливості дифузійного фазоутворення в тонкоплівкових композиціях Cu/ Cr

Результати дослідження тонкоплівкової системи найбільш повно представлено в роботах [4 – 5]. Це дозволило встановити ряд особливих дифузійних процесів, одна з них – обмеження швидкості дифузії, пов'язана з процесами окиснення шарів. Встановлено також, що домінуючою є зерногранична дифузія, так як взаємна розчинність Cu та Cr в масивних зразках менше 0,1 % [6] (діаграма стану евтектичного типу рис. 1.3).

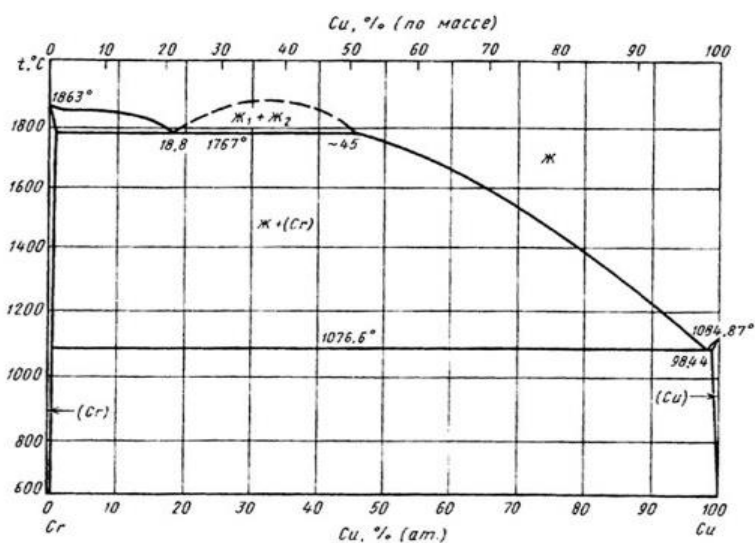


Рисунок 1.3 – Діаграма стану системи Cu/Cr [6]

Хоча в плівковій системі при рекристалізації зерен Cu відбувається «закриття» атомів Cr в об'ємі зерен Cu до концентрації 20 %. В той же час слабка рекристалізація зерен Cr не призводить к подібному «закриттю» атомів Cu. Сильна дифузія атомів Cu в шар Cr зв'язана з відносно великою площею зерен в плівці Cr [6].

Дослідження [7] методом ВІМС показали, що тонкоплівкова система Cu/Cr містить певну кількість CuO та CrO, хоча експериментально ці оксиди не фіксуються. В глибині шарів кількість цих оксидів не значна.

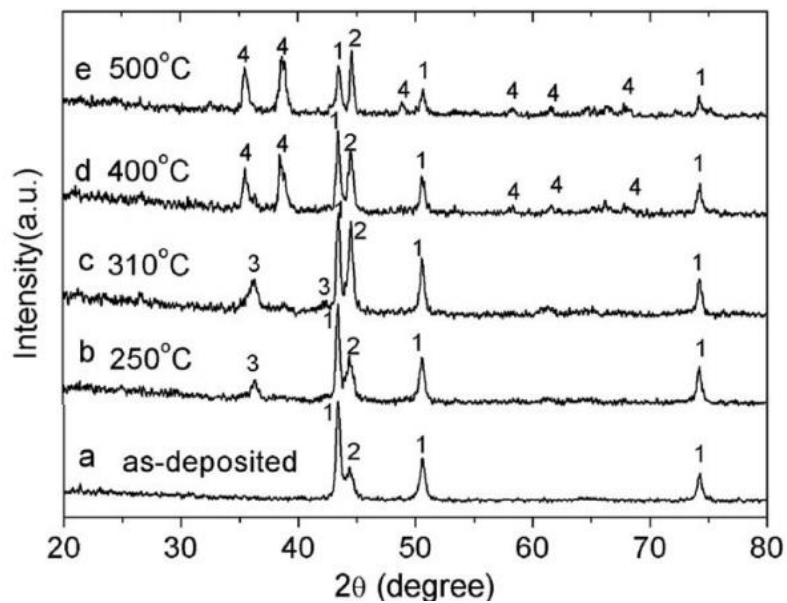
Дифузійні профілі, представлені в роботі [7], показують, що в невідпалених зразках зберігається індивідуальність окремих шарів, але після відпалу до 700 К компоненти неоднорідно розподілені по товщині та між шарами відсутня різка границя.

В роботі [8] досліджено процес високотемпературного окиснення тонкоплівкового електроду на основі нанорозмірної композиції Cr/Cu/Cr, осадженої методом магнетронного розпорошення на скляну підкладинку.

З метою виявлення закономірностей процесу окиснення плівкову композицію піддано термічній обробці на повітрі в температурному інтервалі 200 °C - 435 °C протягом 30 хвилин і наступним дослідженням методами рентгеноструктурного фазового і резистометричного аналізів, а також оптичної і растрової електронної мікроскопії.

Рентгеноструктурні дослідження (рис. 1.4) дозволили виявити, що в композиції після осадження шари міді і хрому не окиснюються. Більш того, формування оксидів хрому не спостерігається навіть після термічної обробки за максимальної температури.

В той же час, відпали за температур 250 °C і 310 °C обумовлюють формування оксиду міді Cu₂O з кубічною кристалічною решіткою, а за температур 400 °C і 500 °C – до формування оксиду CuO з моноклінним типом ґратки [8].



1 – Cu, 2 – Cr, 3 – Cu₂O і 4 – CuO

Рисунок 1.4 – Зразки підготовлених та відпалених тонких плівок Cr/Cu/Cr [8]

Для ідентифікації піку різні кристалічні фази позначаються цифрами, які відповідають фазам: 1 – Cu, 2 – Cr, 3 – Cu₂O і 4 – CuO відповідно.

Дослідження методами оптичної і растрової електронної мікроскопії підтвердили окиснення тонкоплівкового електроду при термічній обробці, що проявляється у зміні його забарвлення.

Показано, що процес окиснення міді починається як з бічних країв електроду, так і з його поверхні – кисень дифундує у композицію через границі зерен верхнього шару хрому (рис. 1.5).

Окиснення плівкового електроду чинить суттєвий вплив на його електрофізичні властивості.

Оскільки електроопір хрому за кімнатної температури значно перевищує відповідний опір міді, зміна електропровідності плівкового електроду після відпалів в першу чергу буде обумовлюватись окисненням міді, зміною розміру її зерен і топографії поверхні границі поділу Cu/Cr.

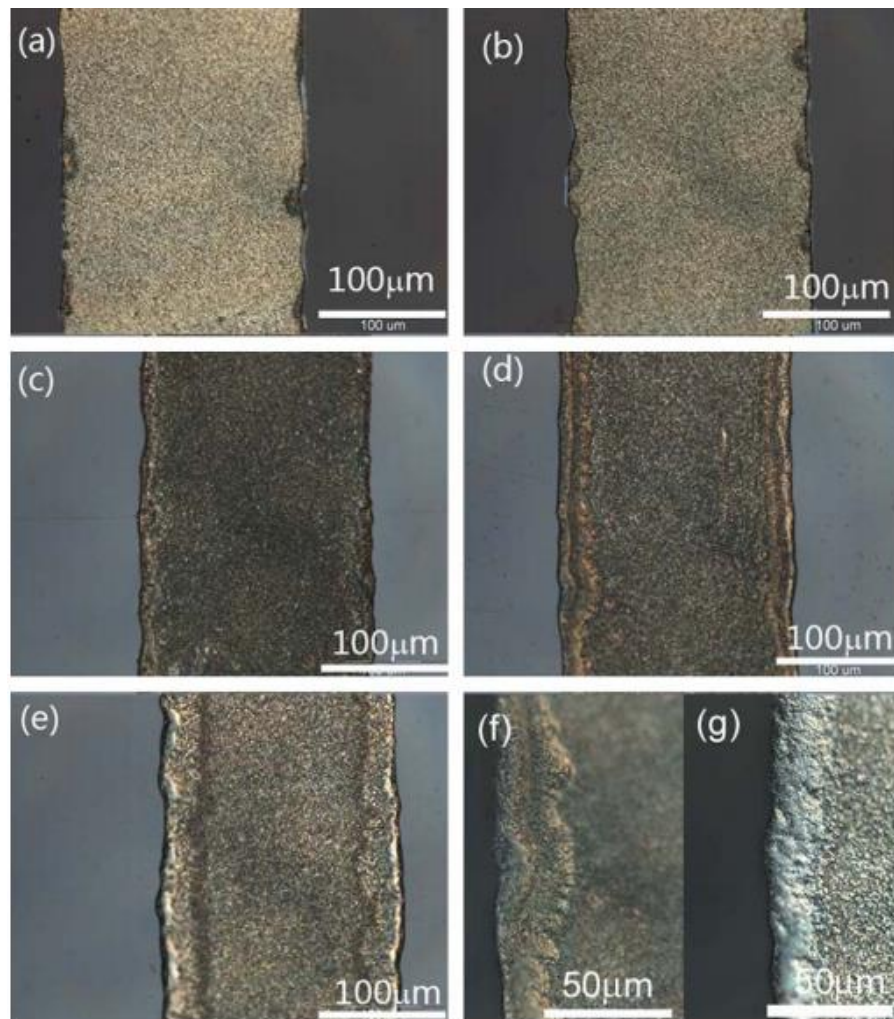


Рисунок 1.5 – Оптична мікроскопія зображень Cr/Cu/Cr електродів після відпалу за різних температур впродовж 30 хв [8]

Зображення (a) – (e) відповідають температурам відпалу 200 °C, 260 °C, 320 °C, 380 °C і 435 °C, (g) та (f) показують збільшені деталі відповідно у (d) та (e).

При термічній обробці формуються оксиди міді, які є напівпровідниками і обумовлюють збільшення опору. В той же час, обробка сприяє росту зерен міді, що обумовлює зниження опору через зменшення розсіювання електронів провідності на границях зерен.

При термічній обробці за відносно низьких температур (200 °C) ці два процеси взаємно компенсуються, тоді як при більших температурах відпалу збільшення опору за рахунок оксидоутворення є домінуючим.

1.3 Особливості дифузійних процесів та властивості композицій Ni/Cr

Тонкі плівки Ni/Cr широко використовуються для виготовлення тонкоплівкових резисторів, мікронагрівачів та тензодатчиків за рахунок високої надійності, електричному опору та малого температурного коефіцієнта опору.

Плівки Ni/Cr на сьогодні використовуються в основному за умов статичного нанесення, коли в підкладці не виникає механічних напружень. Подальше використання їх з напругою на конструктивні елементи вимагає високих значень механічних характеристик.

В роботі [9] досліджено мікроструктурні особливості та механічні властивості тонких плівок Ni/Cr з різним вмістом компонентів.

Дифрактограми тонких плівок Ni/Cr з різним складом компонентів, нанесених на кварцову підкладку представлені на рис. 1.6. Спостерігається чітке розмежування позицій піку зі зміною складу плівок.

Дифракційні піки Ni (111), Ni (200) та (220) спостерігаються для чистої плівки Ni, що підтверджує ГЦК структуру, параметр ґратки становить 0,352 нм. Найбільш інтенсивний пік спостерігається для зразка 80 % Ni – 20 % Cr, який може бути результатом перекриття двох піків, що відповідають Ni (111) ($2\Theta = 44,505$) та Cr (110) ($2\Theta = 44,390$).

Ця плівка демонструє структуру ГЦК з невеликим піковим зсувом та збільшенням параметру ґратки – 0,356 нм, що свідчить про утворення твердого розчину Cr в Ni.

Зі збільшенням кількості Cr до 80 % плівки демонструють ОЦК орієнтацію. Порівнюючи отримані результати з фазовою діаграмою, можна зауважити, що плівка з вмістом Cr 60 % повинна бути двофазною сумішшю, але формується твердий розчин Cr в Ni з орієнтацією росту Ni (111), що потребує більш детального дослідження.

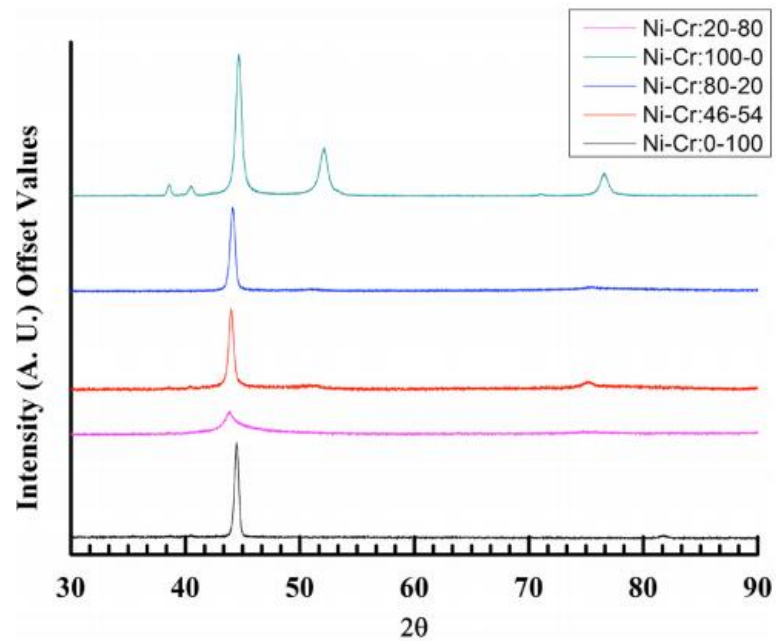


Рисунок 1.6 – Дифрактограми зразків Ni/Cr [9]

Морфологію поверхні проаналізовано за допомогою скануючої електронної мікроскопії у поперечному напрямку до плівок та в площині (рис 1.7).

На зображеннях спостерігається однорідна матриця щільно-упакованої стовбчастої структури із середнім розміром кристалітів 17 нм. Для плівки з вмістом Ni 80 % на площинах (220) та (200) розмір кристалітів складає 4,5 нм – 9,7 нм.

Це може бути пов'язане з переважним ростом кристалітів вздовж площини (111) під час осадження і тому в цьому випадку спостерігається найбільш чітка стовпчаста структура.

Для чистої плівки Ni з відбиттям у площинах (200) і (220) кристаліти відповідають розмірам 10,5 нм та 12,9 нм відповідно.

З подальшим збільшенням вмісту хрому стовбчаста структура зберігається та на поверхні плівки спостерігаються плямисті області [9].

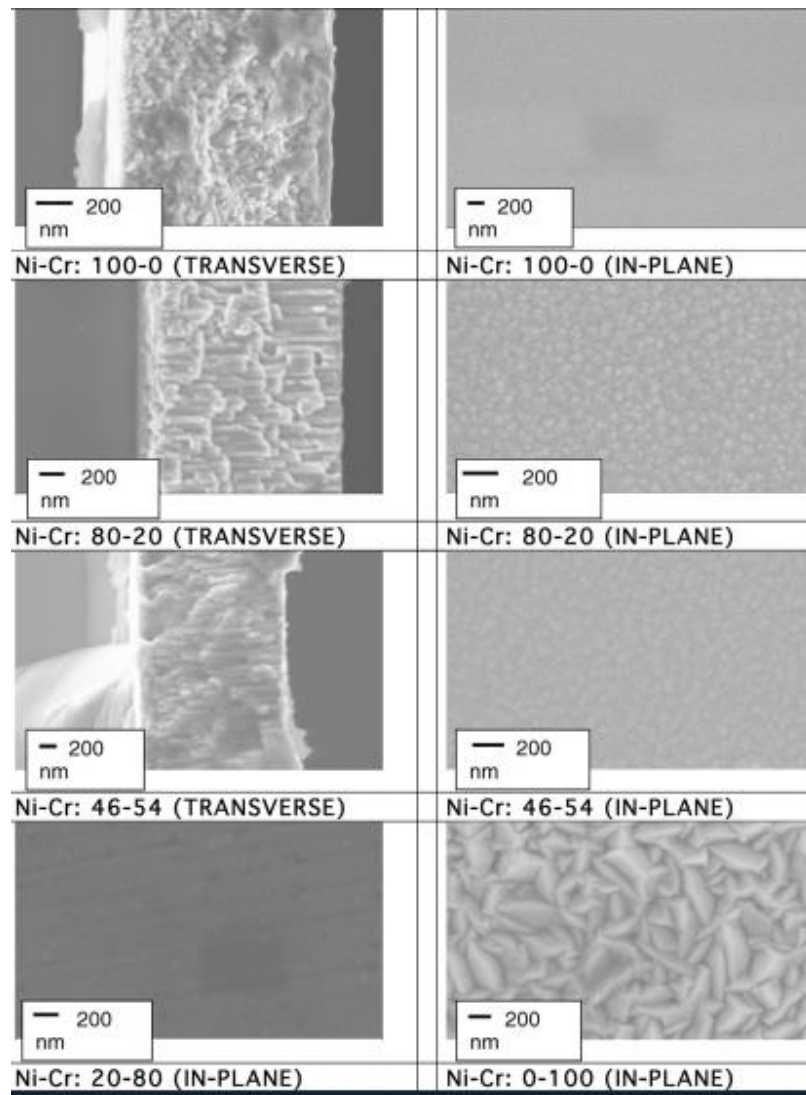


Рисунок 1.7 – Результат скануючої електронної мікроскопії [9]

Для тонкої плівки 100 % Cr спостерігається смугаста структура, що пов'язано зі з'єднанням стовбців.

Для оцінки механічних властивостей проводились наноіндентування та випробування розтяг. Зміна модулю Юнга та нанотвердості в залежності від складу показано на рис 1.8. Зі збільшенням вмісту хрому значення їх зростають. Про збільшення твердості повідомляють і інші автори, які вивчали вплив вмісту Cr на механічні властивості плівок Ni/Cr [10].

Збільшення твердості корелює зі зменшенням розміру зерен або утворенням фази $d\text{-Cr}_3\text{Ni}_2$. Але, в цьому випадку, фаза не утворюється, і підвищення механічних характеристик можна пояснити твердінням розчину заміщення.

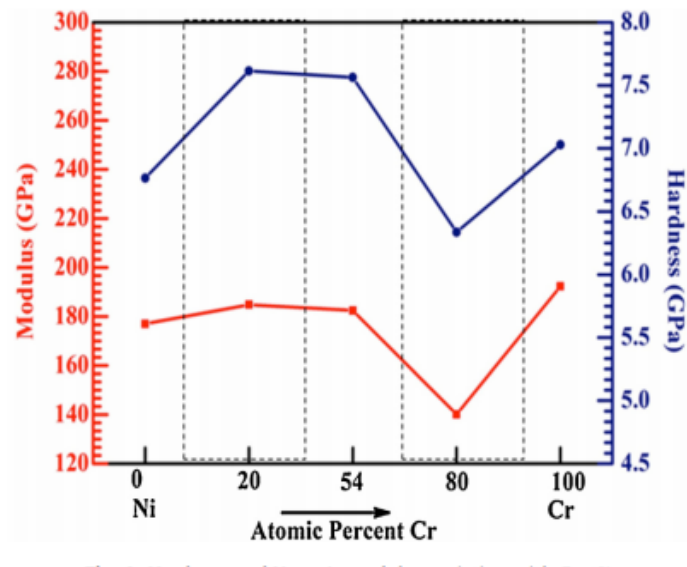


Рисунок 1.8 – Зміна твердості та модулю Юнга в зв'язності від вмісту Cr у плівці [10]

Для випробування на розтяг було використано сплав GTM-Ti-64 з осадженням на нього тонкої плівки. У випадку з переривчастими випробуваннями з рівнями напружень 260 МПа, 390 МПа та 780 МПа поверхневих тріщин не виявлено. Тонкі плівки здатні протистояти пружній деформації, границі розділу мають високу міцність та якість з'єднання. При подальшому навантаженні (рис 1.9) в плівках з'являються численні тріщини і розсіпання, що йдуть поперечно до напрямку осьового навантаження.

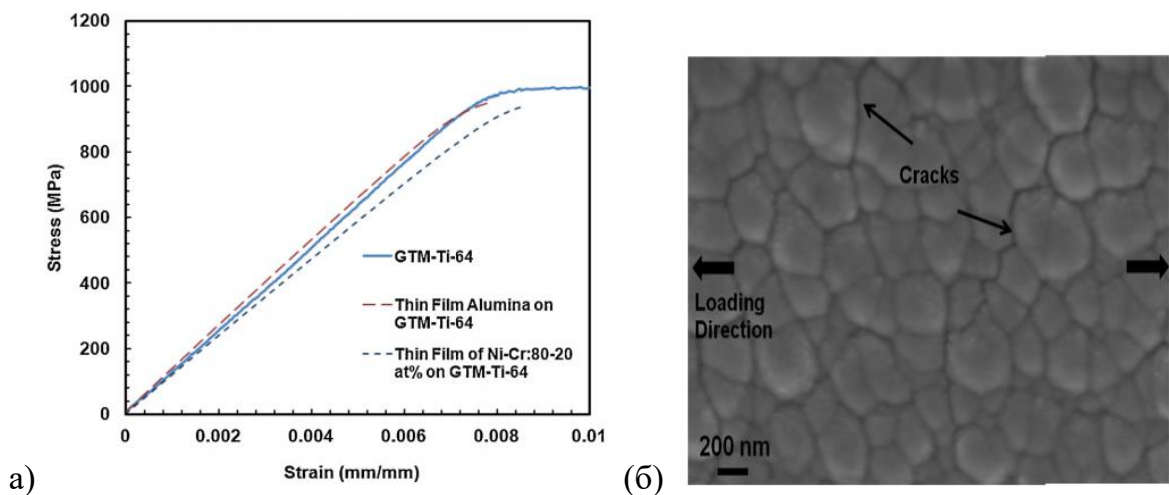


Рисунок 1.9 – Крива розтягу -деформації сплаву з осадженими тонкими плівками (а) та вид поверхні нанесеної плівки після випробування (б) [10]

Ці дефекти свідчать про пластичність NiCr-плівок, тобто тріщини виникають за умов переходу підкладок з пружної в пластичну область. Підсумовуючи, тонкі плівки з складом 80 % Ni – 20 % Cr можна використовувати як матеріал для нанесення зонду, де підкладка зазнає механічних напружень у режимі пружності.

Робота [11] присвячена дослідженню резисторних систем з використанням тонких плівок Ni-Cr та Ni-Cr-Si товщиною 65 нм. Значна увага була зосереджена на температурному коефіцієнті опору. Плівки отримані методом магнетронного розпилення на підкладку Al_2O_3 двома способами: 1) тонку плівку Ni-Cr осаджували протягом 10 хв. як верхній шар на Ni-Cr-Si. 2) плівка Ni-Cr-Si осаджувалася впродовж 10 хв., 30 хв. та 60 хв. на Ni-Cr. Схематичний вид структури зображено на рис.1.10 [11].

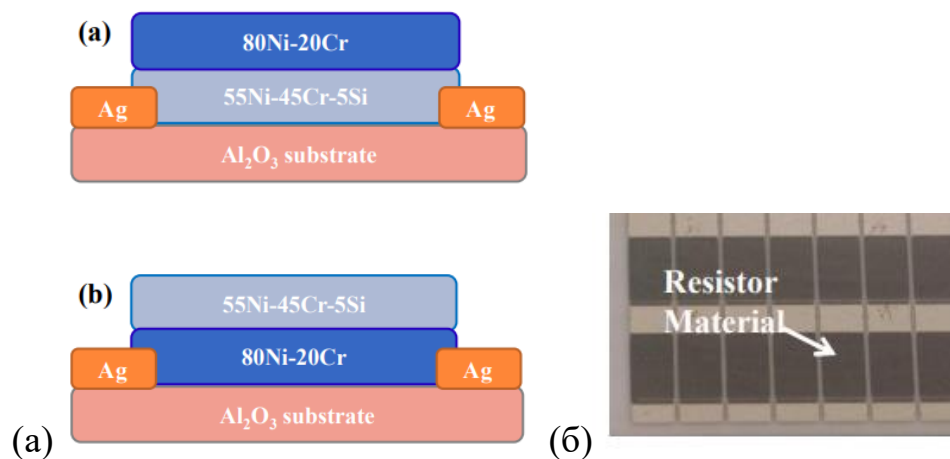


Рисунок 1.10 – Схема структури тонкоплівкового резистора за двома способами одержання (а) та їх вид зверху (б) [11]

Для дослідження кристалічних властивостей тонких плівок обрано рентгеноструктурний аналіз (рис 1.11). Зразки мали аморфну структуру, окиснення не відбулося, а фази спостерігалися лише від підкладок (на рисунку не показано). Ці результати свідчать про те, що час осадження жодним чином не впливає на кристалізацію плівок.

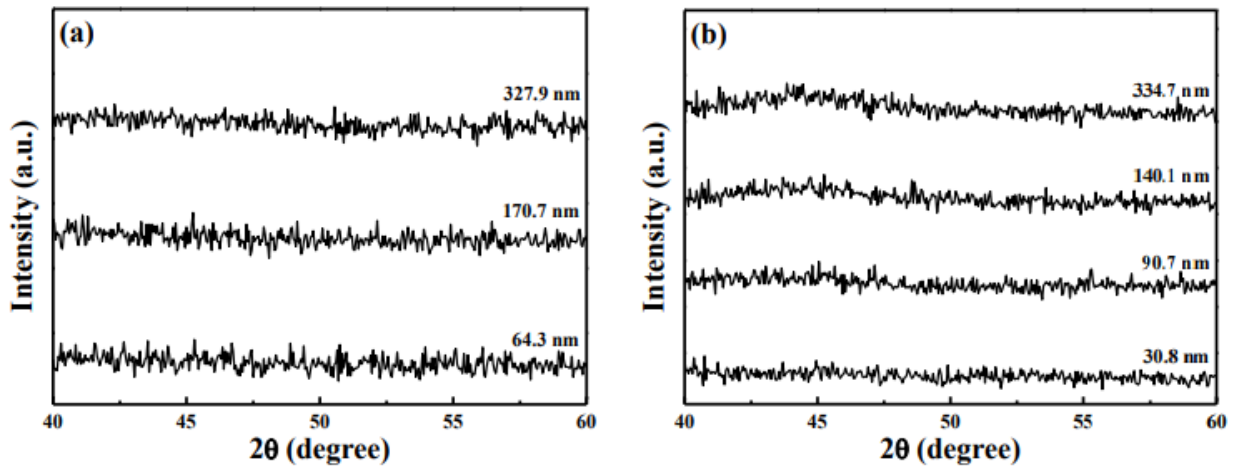


Рисунок 1.11 – Рентгенограма тонкоплівкових резисторів Ni-Cr (a)
Ni-Cr-Si (б) [11]

Опір двошарових тонкоплівкових резисторів вимірювали за допомогою чотириточкового зондового методу. По мірі підвищення температури від 25 °C до 125 °C опір тонкоплівкових резисторів з поверхневим шаром Ni-Cr лінійно зменшився, на відміну від зразка з Ni-Cr-Si, яке було майже незмінним.

Встановлені значення ТКО для тонкоплівкового резистора Ni-Cr, за усіх значень товщини та загального вмісту хрому 50 % - 55 % знаходилося в діапазоні (197 – 230) 1/°C для Ni/Cr, але для NiCrSi коефіцієнт приймає від'ємний діапазон значень (від - 106 до -153) 1/°C, що може означати зменшення опору із збільшенням температури. Ці результати свідчать, що в процесі осадження тонких плівок Ni-Cr-Si, Ni та Cr будуть утворювати сплави, після чого окремо реагувати з Si.

Негативне значення ТКО обумовлене додаванням кремнію до сплаву або, як варіант, впливом контакту тонких плівок з електродом Ag.

Вважається [12], що ефект розсіювання також впливає на електричні властивості плівок. Таким чином, між верхнім та нижнім шарами матеріалу існує деякий інтерфейсний шар, на межі контакту якого відбувається ефект розсіювання, що і спричиняє різницю значень ТКО.

1.4 Особливості дифузійного фазоутворення в тонкоплівкових композиціях Ni/Cu/Cr

Система Ni/Cu, по-перше, є класичною з точки зору дослідження дифузійних процесів оскільки її компоненти мають необмежену розчинність, а по-друге, широко використовується в технологіях мікро- та наноелектроніки. Шар хрому додається, як правило, для покращення адгезії з підкладкою, але Cr також грає важливу роль у зміцненні твердого розчину Ni-Cu, що покращує властивості композиції Ni/Cu/Cr за високих температур. Утворення Cr_2O_3 підвищує стійкість до окиснення. Але дифузійні процеси в системі Ni/Cu/Cr вивчено недостатньо.

Існує постійний інтерес до використання спрямованої енергії (лазерного, електронного та йонного пучків) для зміни хімічної та мікроструктурної природи металевих поверхонь.

В роботі [13] використовувався метод лазерного поверхневого легування, для дослідження властивостей системи Cu/Cr/Ni. Загальна товщина плівок становила 50 нм – 200 нм. Профілі концентрації компонентів за даними Резерфордівського оберненого розсіяння показані на рис. 1.12. Результати свідчать, що Cr має більш низьку швидкість розпилення ніж Ni.

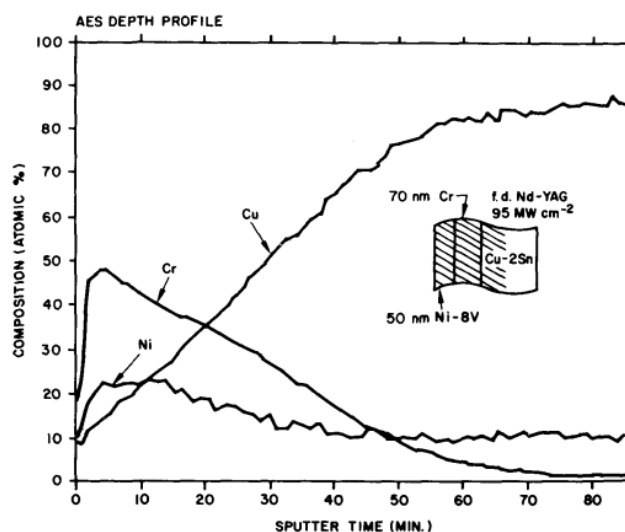
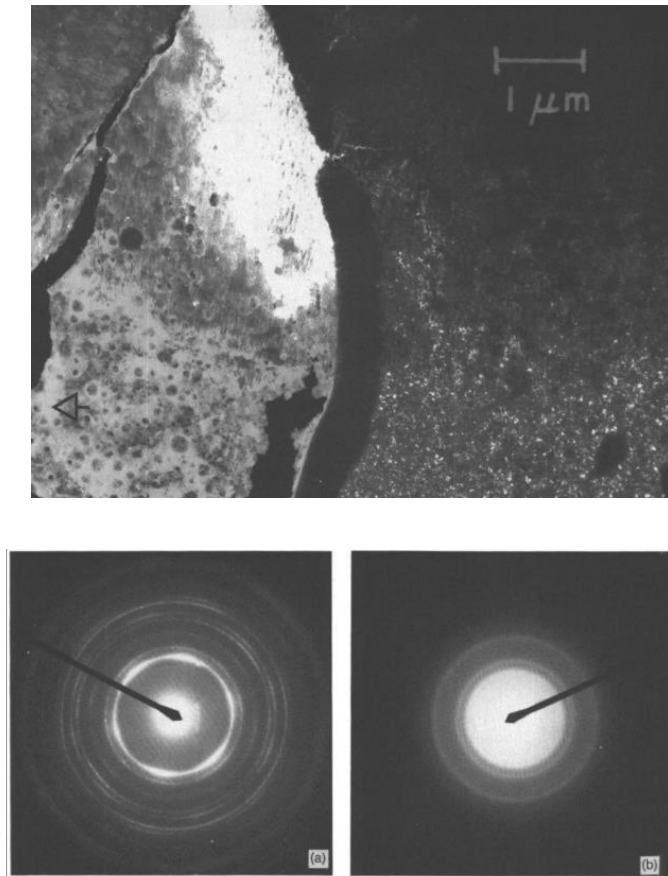


Рисунок 1.12 – Профілі розпилення для змішаної лазером системи Cu/Cr/Ni [13]

Очевидно, що не тільки елементи різних шарів змішалися та проникли в мідну підкладку, але й у рідкому стані атоми Cu дифундують до поверхні. В той час, співвідношення Cr та Ni підтримується приблизно 2:1 від поверхні на глибину не менше 200 нм.

Лазерне перемішування та дуже швидке охолодження призводить до утворення склоподібного металу в області поверхні (рис. 1.13).

Вигнута темна смуга, що проходить вертикально, визначає периферію окремої плями розплаву. Праворуч від смуги, а значить, поза плямою розплаву, є дуже дрібнозернисті (~ 25 нм) полікристалічні Ni і Cr на великих, добре відпалених полікристалічних зернах Cu.



(a) – осаджена плівка, (b) – з найтоншої (найближчої до поверхні) області в місці розплаву

Рисунок 1.13 – Мікроструктура та мікродифракція для зразка Cu/Cr/Ni [13]

Обрана область дифракції, позначена (а), відповідає нанокристалічним Cr і Ni. Дифракційна картина одержувалась для зразка, де плівка відшаровувалася від підкладки після нанесення. Існують численні гострі кільця, які можна індексувати як Cr і Ni.

Картина дифракції (позначена (b)) одержувалась з області змішаної лазером, як зазначено стрілкою на мікроструктурі. Вона складається з широких кілець, характерних для аморфного матеріалу.

Особливості, помічені в області змішаної лазером, пов'язані не з атомною будовою, а з топографією зразка. Вони можуть бути або внутрішніми порожнечами, або ямами в склоподібному матеріалі, або можуть бути спричинені особливостями підготовки зразка [9].

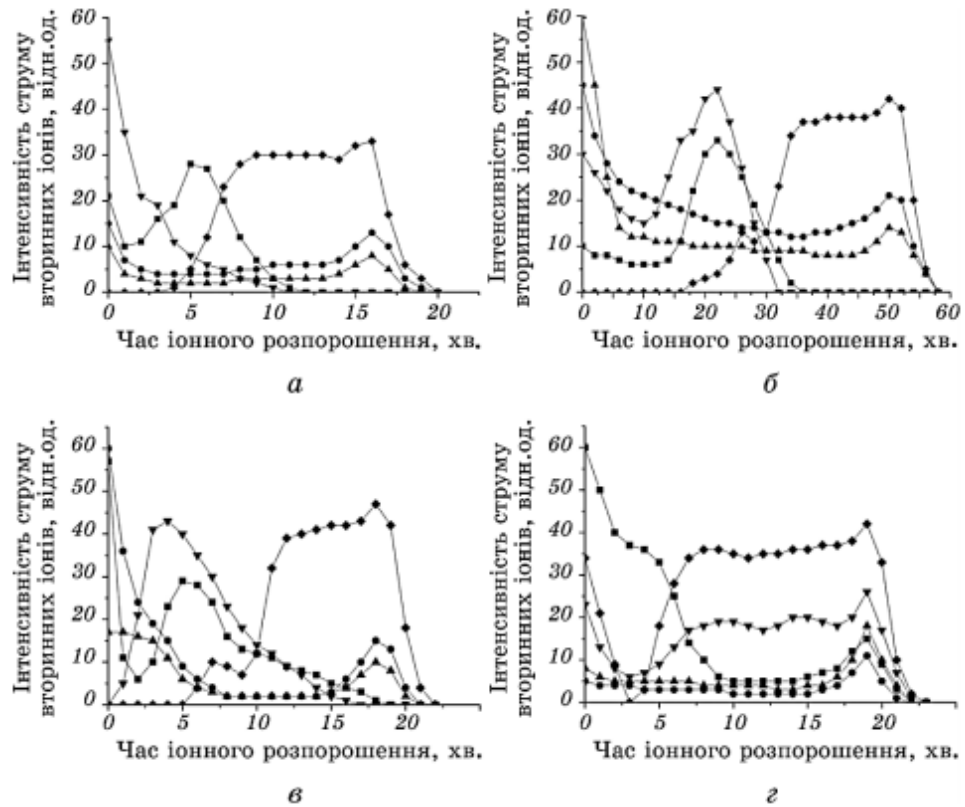
В роботі [14] досліджено особливості масопереносу компонентів нанорозмірної системи Ni/Cu/Cr після йонно-плазмової обробки.

Показано, що відбувається інтенсивний процес перенесення атомів Cu та Cr з шарів біля підкладки до зовнішньої поверхні з наступною зміною структури та властивостей.

На рис. 1.14 представлено результати МСВЙ вихідного стану зразків та після йонно-плазмової обробки різної тривалості.

За розподілом атомів кисню по товщині зразка, можна проаналізувати процес окиснення плівки. Спостерігається рух атомів міді у плівку нікелю з подальшим накопиченням та окисненням їх на поверхні.

При плазмовій обробці в атмосфері Ar^+ (рис. 1.14, б) активно збільшується вмісту кисню у 3 рази порівняно із вихідним станом.



(а) – початковий стан системи, після йонно-плазмового оброблення

впродовж 1200 с (б), 3600 с (в) та 7200 с (г);

—■— Cu, —▼— Ni, —▲— C, —◆— Cr, —●— O

Рисунок 1.14 – Розподіл компонентів системи Ni/Cu/Cr по товщині [14]

Можна бачити (рис. 1.14, в), що на поверхні системи Ni/Cu/Cr формується тонкий шар міді, відбувається сегрегація атомів хрому та спостерігається наявність значної кількості домішкових атомів кисню після обробки впродовж 7200 с (рис. 1.14, г).

За розподілом атомів кисню по товщині зразка, можна проаналізувати процес окиснення плівки. Спостерігається рух атомів міді у плівку нікелю з подальшим накопиченням та окисненням їх на поверхні.

При плазмовій обробці в атмосфері Ar^+ (рис. 1.15, б) активно збільшується вмісту кисню у 3 рази порівняно із вихідним станом.

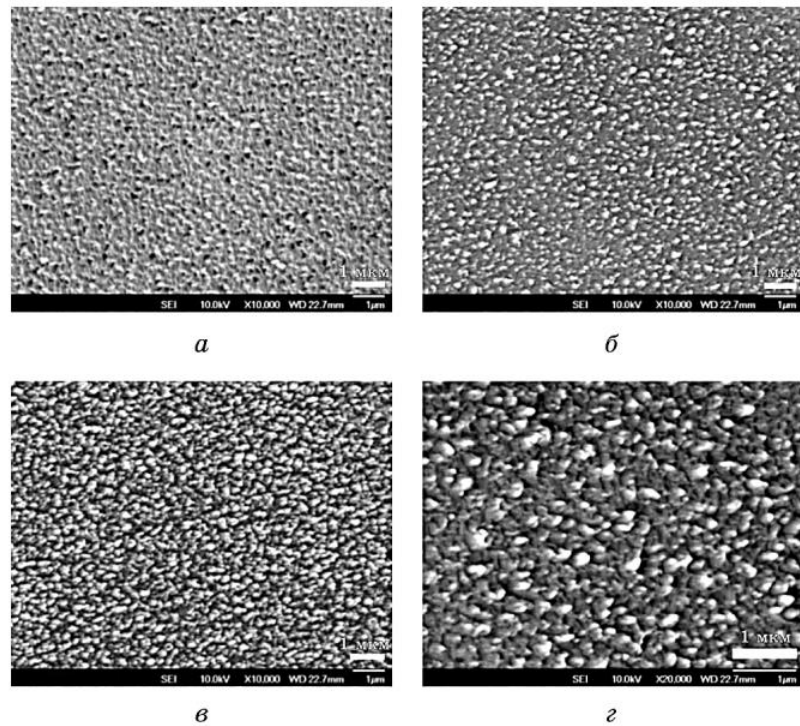


Рисунок 1.15 – Мікроструктура поверхні системи Ni/Cu/Cr після йонно-плазмової обробки впродовж 20 хв (а), 60 хв (б) та 120 хв (в, г) [14]

1.5 Висновки до розділу 1

1. Багатошарові плівкові композиції на основі перехідних металів з товщиною шарів у нанорозмірному діапазоні є перспективними матеріалами для мікроприладобудування.

2. Загальні закономірності механізмів та кінетики дифузії, а також вплив фактора нанорозмірності на процеси структурно-фазових перетворень у тонкоплівкових системах Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr на даний час не є остаточно встановленими навіть для випадку термічної обробки. Стосовно йонного впливу на ці процеси, багато питань досі залишаються відкритими, що і обумовлює актуальність даної роботи.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

Шари системи Cu/Cr товщиною по 25 нм, Ni/Cr – по 35 нм та Ni/Cu/Cr товщиною по 40 нм кожен були отримані методом термічного випаровування на установці ВУП-5 шляхом конденсації в одному вакуумному циклі на ситалові та кварцові підкладки, а також на свіжі відколи кристалів NaCl.

Для досліджень методами електронно-оптичного аналізу (електронна мікроскопія і електронографія) шари, отримані на NaCl, були відокремлені від підкладки і поміщені на мідну сіточку 300 міш. Потім вони були піддані впливу аргонної плазми при напрузі ≈ 600 В і струмі розряду 10 мА ÷ 20 мА протягом 15 хвилин. Тиск в розрядній камері знаходився в межах 0,5 Па – 1 Па. Зразки, які не піддавалися йонно-плазмовій обробці, в подальшому відпалювали при тих же умовах, що і оброблені в плазмі. Відпал проводився в колоні електронографа ЕМР-100 в вакуумі 10^{-3} Па з одночасною реєстрацією картин дифракції електронів високої енергії (*in-situ*) при прискорюючій напрузі 75 кВ.

Загальний час нагріву, витримки при максимальній температурі близько 700 °С протягом 3 хв. ÷ 4 хв. і охолодження до температури 44 °С, при якій зразки витягали з колони електронографа, становило близько 20 хвилин. Дослідження методом електронної мікроскопії були виконані на приладі ПЕМ-125 К (прискорююча напруга 100 кВ).

2.2 Визначення пошарового розподілу компонентів методом мас-спектрометрії вторинних йонів (МСВЙ)

Вимірювання кількості вторинних часток, їх спектра енергій, мас і розподіл у просторі є основою методів дослідження складу та структури поверхні твердого тіла або йонної діагностики поверхні.

Мас-спектрометричне вимірювання кількості вторинних йонів, вибитих первинними йонами з мішені дозволяє робити висновки про кількість

відповідних атомів у зразку, тобто визначити їх локальну концентрацію [15].

Особливостями методу є низький поріг чутливості для більшості елементів (менше 10^{-4} моноатомних шари), вимір профілів концентрації малих кількостей домішок з роздільною здатністю по глибині менше 5 нм. У приладі МХ- 7201 (рис. 2.1) використовується джерело йонів з холодним катодом типу Пеннінга.

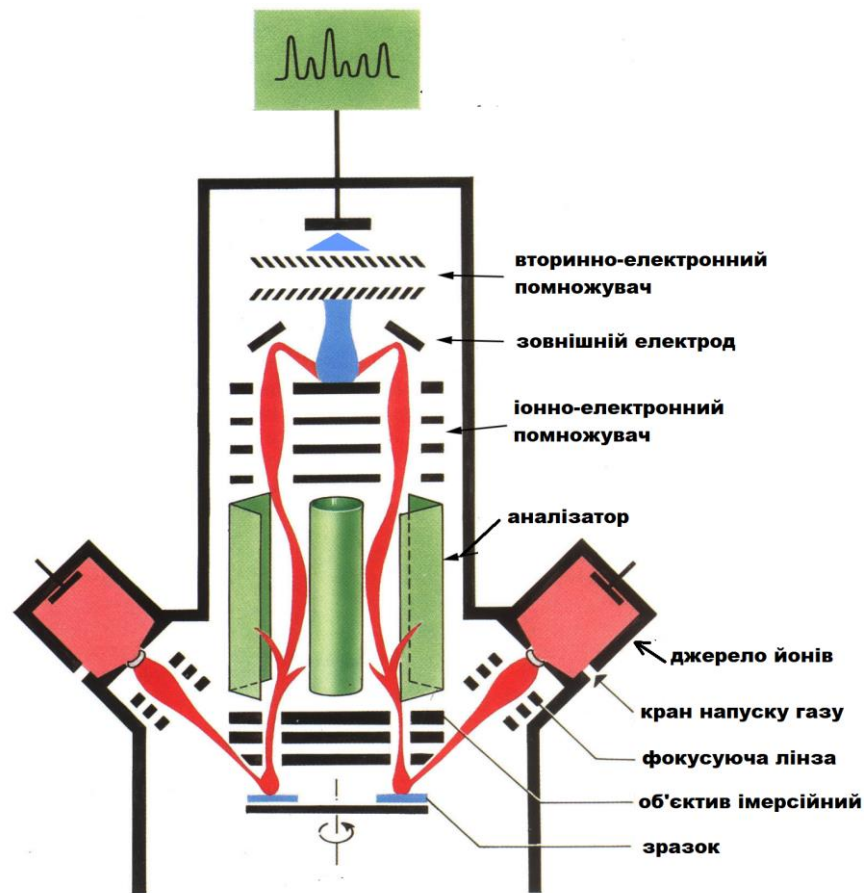


Рисунок 2.1 – Схема колони мас-спектрометра
МС-7201М [15]

Він формує йонний потік з максимальним струмом в пучку до 25 мкА, енергія йонів може мінятися до 10 кеВ. Площа плями фокусування йонів на поверхні зразка може змінюватися від $0,5 \text{ мм}^2$ до 6 мм^2 . В якості мас-аналізатора в цьому приладі використовується динамічний мас-аналізатор монопольного типу. Між електродами створюється плоске гіперболічне поле

з квадратичним розподілом потенціалу в площині, перпендикулярної осі системи [16].

Електронна лінза відбирає з усього потоку частинок тільки позитивно заряджені йони, які далі потрапляють в монополь. На його електроди подається як постійна, так і змінна напруга, величини якої визначають можливість проходження через лінзу йонів тільки з певним значенням m/q . Йони, що пройшли крізь монополь, потрапляють на йонно-електронний перетворювач. У ньому виникає емісія вторинних електронів, які потім потрапляють на підсилювач, який, у свою чергу дає сигнал, пропорційний або йонному струму (аналоговий режим), або дає кількість йонів, що прийшли за певний час (дискретний режим). В якості системи реєстрації в приладі МХ- 7201 використовується комп'ютер [16].

Для зручності роботи в приладі є показчик масового числа, на проходження якого в даний момент налаштований мас-аналізатор. Проте він потребує попереднього калібрування за відомими елементами і їм можна користуватися, тільки знаючи величину поправки [17].

2.3 Дослідження мікроструктури та фазового складу методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ)

Технологія мікроскопії, при якій пучок електронів передається через ультра-тонкий зразок, а взаємодія зі зразком при проходженні через нього називається трансмісійною електронною мікроскопією (ТЕМ).

Коли електронні промені проходять через зразок, як показано на рисунку 2.2, сильна взаємодія між зразком (атомами) та електронною парою допомагає формувати зображення. Зображення отримується датчиком, таким як прилад із зарядовим зв'язком (ПЗЗ), або фокусується на флуоресцентний екран на шар фотоплівки [18].

Зразки повинні бути дуже тонкими, зазвичай товщиною менше 100 нм, щоб досягти достатнього контрасту в передачі. Для усунення домішок і створення високого вакууму камеру додатково обладнують посудиною

охолодженою рідким азотом, як для конденсації домішок так і для охолодження детектора аналізу спектру рентгенівського випромінювання.

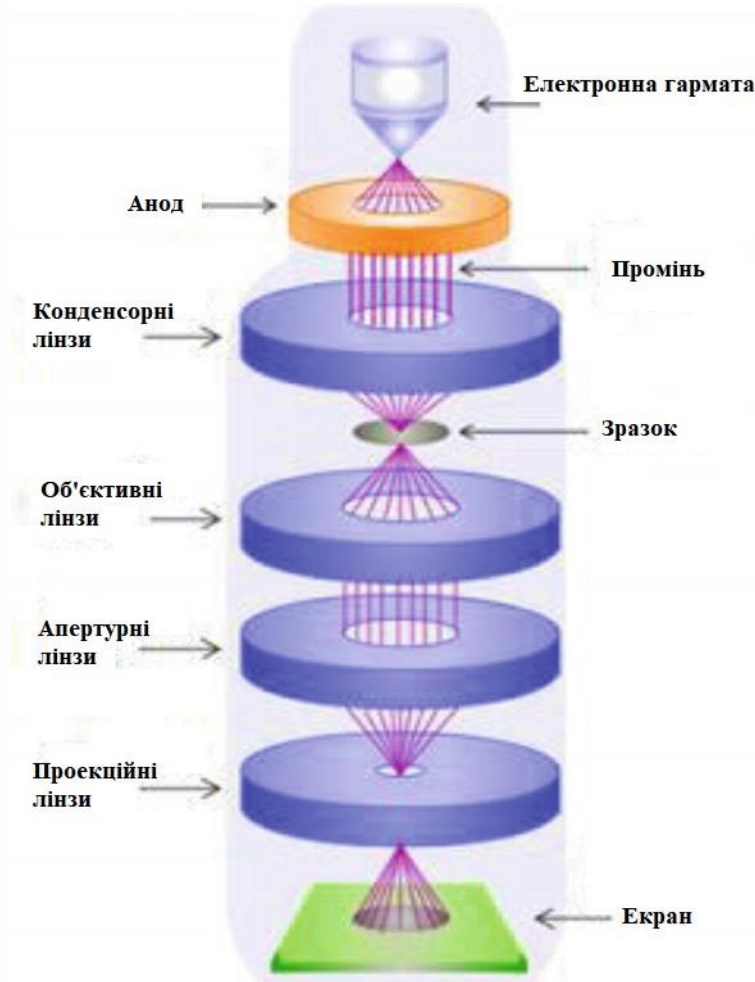


Рисунок 2.2 – Схематичне зображення роботи трансмісійного електронного мікроскопу [18]

Пучок електронів виходить з джерела катода – електронної гармати (як правило LaB_6) і прискорюється високою напругою, при цьому для управління пучком використовується система магніто-електричних конденсорів-лінз таким чином, щоб він попадав паралельно на вибрану ділянку об'єкта [19].

При попаданні на об'єкт частина електронів розсіюється в залежності від порядкового номера елементу чи його оточення в кристалічній структурі. За допомогою діафрагми пропускаються не розсіяні електрони та на екрані

(також на фотоплівці або CCD сенсорі за певною технікою) отримується пряме зображення реальної структури, яке можна використовувати для інтерпретації або розрахунків. Формування зображення (контрастне зображення) в значній мірі залежить від режиму роботи ТЕМу. Комплекс методів візуалізації, які використовують унікальну можливість зміни зображення лінзи або можливість відключення об'єктива, дозволена для багатьох режимів роботи. Ці режими можуть бути використані для добування інформації, яка представляє особливий інтерес для дослідника [20].

2.4 Йонно-плазмова обробка

Йонно-плазмова обробка заснована на взаємодії йонів інших енергетичних частинок, отриманих в низькотемпературній плазмі, з поверхнею твердого тіла. Результатом взаємодії потоку частинок в розрідженому середовищі з поверхнею є реосаджена плівка з частини видаленої речовини або перетворена поверхня [21].

Це дає можливість застосовувати процеси йонно-плазмової обробки (устаткування для плазмового напилення зображено на рис. 2.3) для нанесення плівок різноманітних матеріалів, очищення, поліровки поверхні, тріють і формування прецизійних топологічних малюнків у виробництві напівпровідникових приладів і мікросхем, резисторів, конденсаторів, фотошаблонів, п'єзо-кварцевих приладів м т.п. Застосування йонно-плазмової обробки розповсюджується і на інші області техніки, наприклад, оптику і машинобудування, де вона використовується для отримання полірованих поверхонь, зміцнення інструменту, захисту поверхонь корозійно-стійкими покриттями і т.п.

Низькотемпературна газова плазма, використовувана в даних процесах, є слабо йонізований газ, що складається з суміші стабільних і збуджених атомів і молекул, продуктів дисоціації молекул-радикалів, електронів, позитивно і негативно заряджених йонів [22].



Рисунок 2.3 – Зображення устаткування плазмового напилення

Плазма утворюється при зовнішній енергетичній дії на речовину за допомогою різного роду газових розрядів в сильних постійних і змінних електричних і постійних магнітних полях. Характерна частота змінного електричного поля, вживаного для утворення плазми, коливається в широких межах - від одиниць кілогерц до одиниць гігагерц. Магнітне поле забезпечує утримання плазми в заданому просторі і, збільшуючи довжину шляху руху електронів, підвищує ступінь йонізації газу.

Йонізована складова частинок плазми легко відбирається і прискорюється електричним полем до необхідних енергій. Важливим чинником, що визначає перевагу використання йонів, є можливість управління їх рухом, тобто спрямованістю їх дії на матеріали [23].

Основу йонно-плазмової обробки складає дія на матеріали «енергетичних» активних і неактивних частинок плазми. Поняття «енергетичні» мається на увазі високу кінетичну або потенційну енергію

частинок. При фізичній взаємодії кінетична енергія частинок є основною і може перевищувати теплову на декілька порядків величини. Частинки набувають здатності при зіткненні з поверхнею матеріалу фізично розпилювати його.

Дані процеси йонно-плазмової обробки обмежуються поверхнею і приповерхневими шарами матеріалів» оскільки кінетична енергія частинок не перевищує декількох кілоелектронвольт (10^{-16} Дж – 10^{-15} Дж). При таких енергіях товщина поверхневого шару, в якому здійснюється взаємодія енергетичних частинок з матеріалами, не перевищує декількох десятків атомних шарів біля поверхні (декількох нанометрів).

Ефективність протікання процесу фізичного розпилювання і процесу хімічної взаємодії слабо залежить від того заряджена частинка чи ні. Визначальним чинником є її енергія - кінетична або потенціальна, оскільки вже на відстані декількох десятків нанометра поблизу оброблюваної поверхні відбувається нейтралізація йонів електронами, що емітуються з матеріалу електричним полем йонів.

2.5 Висновки до розділу 2

1. З метою вивчення особливостей процесів фазоутворення в обраних тонкоплівкових системах застосовано комплекс стандартних фізичних методів дослідження: мас-спектрометрію вторинних йонів, трансмісійну електронну мікроскопію, *in-situ* високоенергетичну електронну дифракцію, чотиризондову резистометрію. Проте для вирішення задач, поставлених у роботі, були підібрані такі режими та параметри приладів, як забезпечили отримання максимально можливої інформації про структуру та склад нанорозмірних металевих шарів при термічному та йонному впливах.

2. Відпрацьовано методики одержання нанорозмірних плівкових систем та режимів їх йонно-плазмової обробки на приладі ВУП 5М.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Структурно-фазові перетворення в системі Cu/Cr при термічному впливі та попередній йонно-плазмовій обробці

Вплив термічної та йонної обробки на електрофізичні властивості та структурно-фазові перетворення у системі Cu/Cr досліджено в [24]. Шари Cu та Cr товщиною по 25 нм кожен отримані методом термічного випаровування шляхом конденсації на ситалову підкладку кімнатної температури та на свіжі сколи NaCl. На рис 3.1 представлено мікроструктуру та електронограму двошарової системи у вихідному стані. Цей результат відноситься до випадку, коли досліджувана композиція не піддавалась йонно-плазмовій обробці.

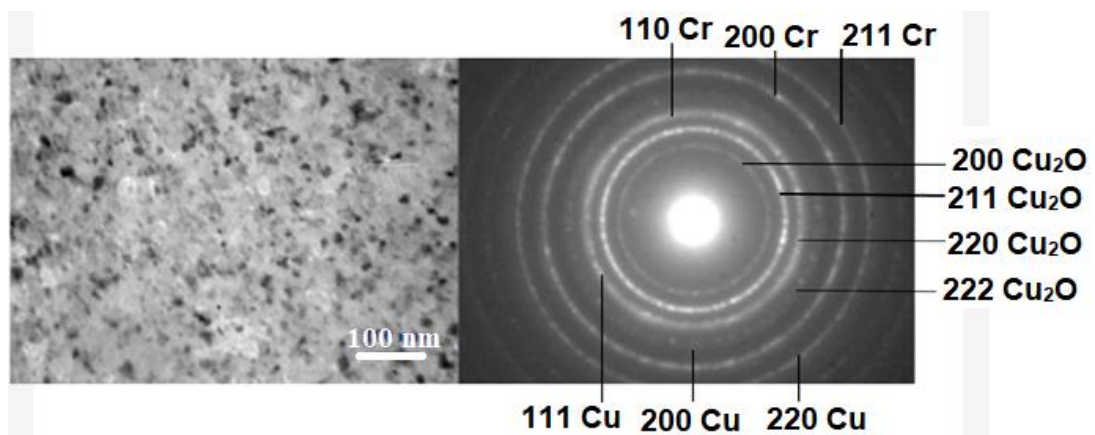


Рисунок 3.1 – Мікроструктура та мікроелектронограма двошарової композиції Cu/Cr у вихідному стані

У вихідному стані домінуючою фазою є Cu_2O , спостерігаються рефлекси від міді та хрому. На мікроструктурі добре розрізняються порівняно великі зерна міді розміром 18 нм, а також сірі та світлі області, що відповідають оксидним фазам Cu та Cr.

Результати електронної мікроскопії для зразка після відпалу до температури 667 °C наведено на рис 3.2.

Відпал супроводжується зникненням рефлексів від оксиду міді Cu_2O за температур $300\text{ }^\circ\text{C} \div 350\text{ }^\circ\text{C}$, ростом зерен міді та переходом оксиду хрому зі стану, близького до аморфного, у кристалічний з утворенням оксиду Cr_2O_3 . Цей перехід завершується за температури близько $640\text{ }^\circ\text{C}$. Сформована під час відпалу структура характеризується збільшеними зернами Cu з розміром від 30 нм до 100 нм . При цьому відстань між цими крупними зернами співрозмірна з їх діаметром.

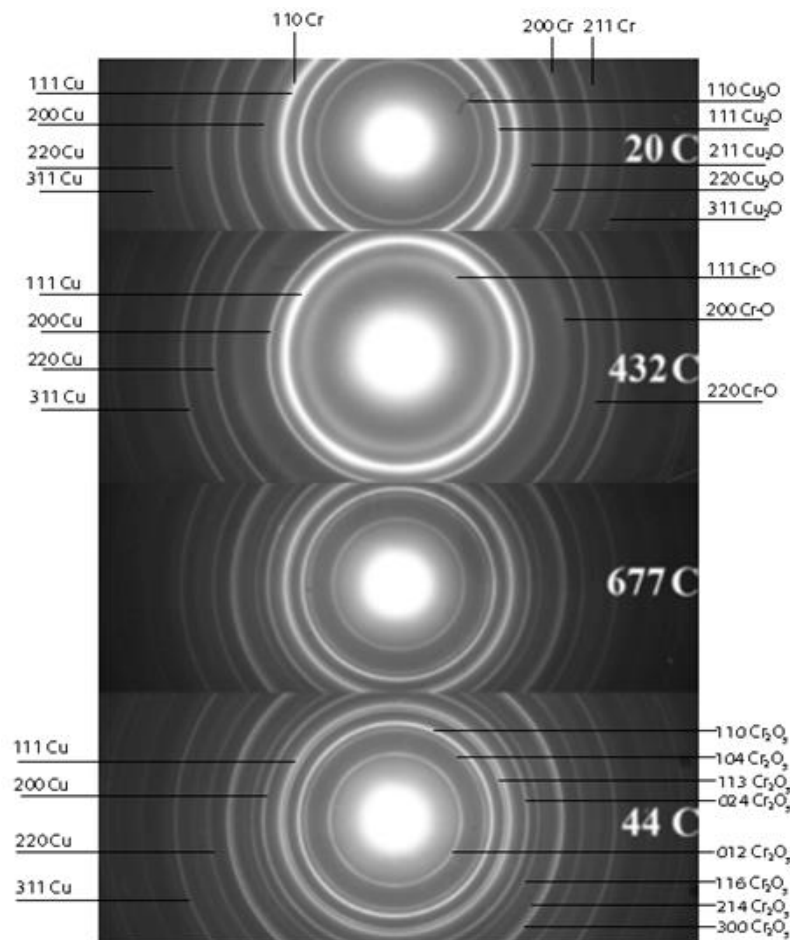


Рисунок 3.2 – Зміна фазового складу системи у процесі відпалу *in-situ* в колоні електронографа

Йонно-плазмова обробка досліджуваної системи впродовж 15 хвилин обумовлює формування оксидних дисперсних фаз (рис. 3.3) з розміром зерен 12 нм та відстанню між зернами 7 нм .

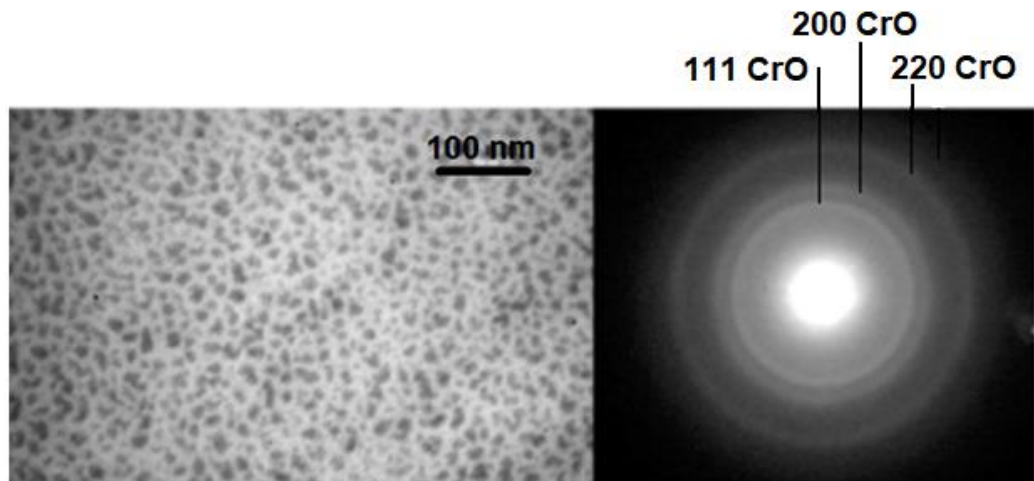


Рисунок 3.3 – Мікроструктура та мікроелектронограма системи Cu/Cr після йонно-плазмової обробки впродовж 15 хвилин до відпалу

Характер дифракційних рефлексів відповідає фазі CrO з ГЦК-граткою. Причому, окремо рефлекси від кожного з шарів не ідентифікуються. В результаті попередньої йонно-плазмової обробки двошарової системи зберігається дрібнодисперсна оксидна фаза на основі Cr та відбувається відновлення оксиду Cu_2O до чистої міді. Після відпалу обробленої в плазмі плівки (рис. 3.4) формуються крупні мідні зерна (чорні області).

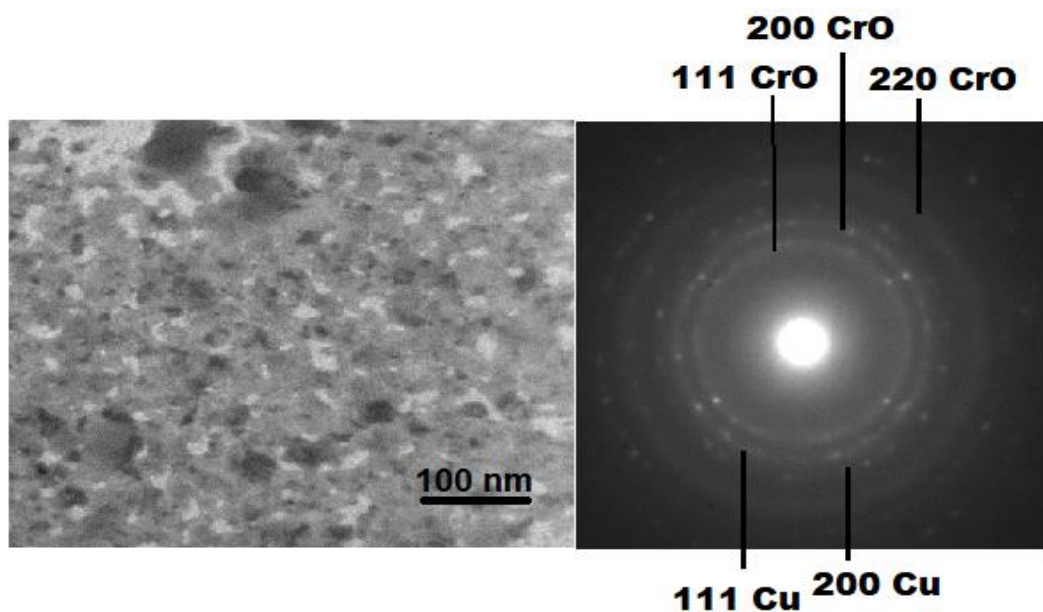


Рисунок 3.4 – Мікроструктура та мікроелектронограма системи Cu/Cr після йонно-плазмової обробки впродовж 15 хвилин та подальшого відпалу *in-situ* в колоні електронографа до температури 670 °C

Після йонно-плазмової обробки впродовж 30 хвилин (рис. 3.5) спостерігається пориста мікроструктура зразків у результаті генерації та накопичення радіаційних дефектів.

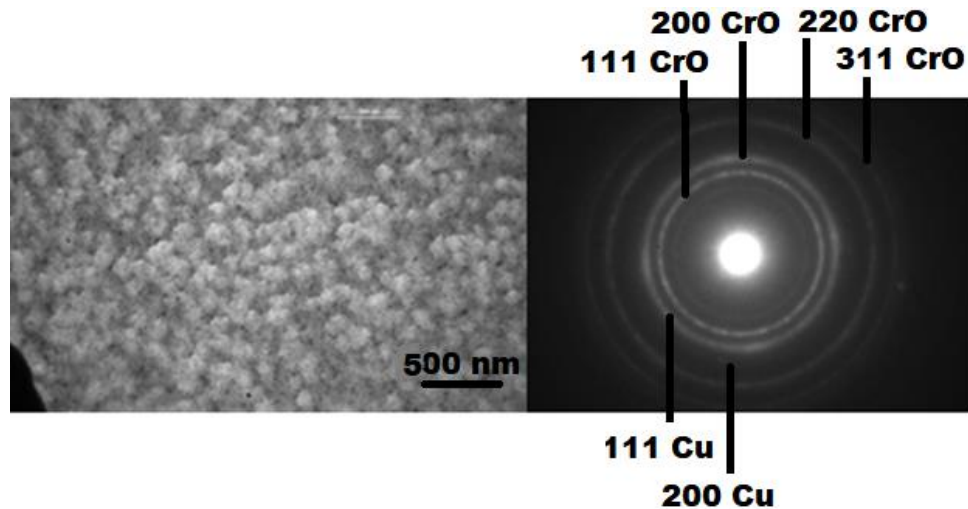


Рисунок 3.5 – Мікроструктура та мікроелектронограма системи Cu/Cr після йонно-плазмової обробки впродовж 30 хвилин

Відпал обробленої в плазмі (впродовж 60 хв.) системи обумовлює формування майже однорідної структури з характерними областями (рис. 3.6).

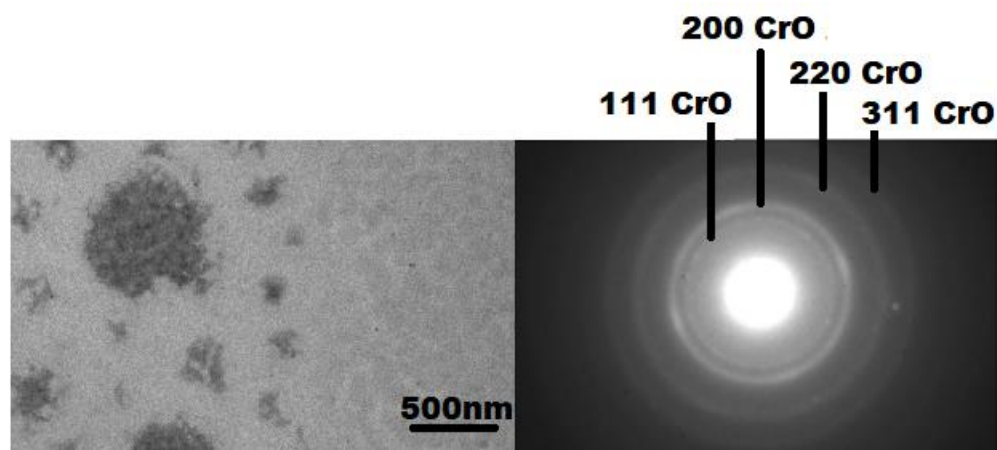


Рисунок 3.6 – Мікроструктура та мікроелектронограма системи Cu/Cr після йонно-плазмової обробки впродовж 60 хвилин

В цьому випадку можна спостерігати розподілені зерна Cu. Наявність цих зерен підтверджується наявністю окремих точкових рефлексів на фоні кілець електронोगрами. Характер розташування дифракційних кілець відповідає фазі з ГЦК- граткою.

3.2 Особливості фазоутворення композиції Ni/Cr

Відомо, що за різних концентрацій атомів Ni та Cr, відпал до температур близько 400 K не приводить до змішування компонентів системи Ni/Cr. Розчинність Ni в Cr при 500 °C складає всього 2 %, Cr в Ni при 700 °C – 36 % [25 – 26].

Хоча, у зразках без відпалу наявний ефект взаємного проникнення атомів внаслідок впливу градієнта концентрацій на межі поділу шарів елементів. За рахунок дифузії домішкових атомів в об'єм плівки, можуть утворюватися проміжні шари у вигляді сплаву на основі обраних елементів.

Нижче наведено результати електроннографічних та електронно-мікроскопічних досліджень двошарової системи Ni/Cr.

Шари системи Ni/Cr товщиною по 35 нм кожен були отримані методом термічного випаровування на установці ВУП-5 шляхом конденсації в одному вакуумному циклі на ситалові підкладки, а також на свіжі відколи кристалів NaCl.

В ході дослідження для однієї серії зразків здійснювався тільки відпал до температури 690 °C, а для іншої серії зразків – проводилась попередня йонно-плазмова обробка, а вже після цього проводився відпал за тієї ж температури..

У вихідному стані (рис 3.7) фіксуються дифракційні лінії від площин ГЦК-фази Ni та ОЦК-фази Cr.

На мікроструктурі системи спостерігаються дисперсні зерна обох елементів з середнім розміром кристалітів у шарах приблизно 15 нм – 20 нм.

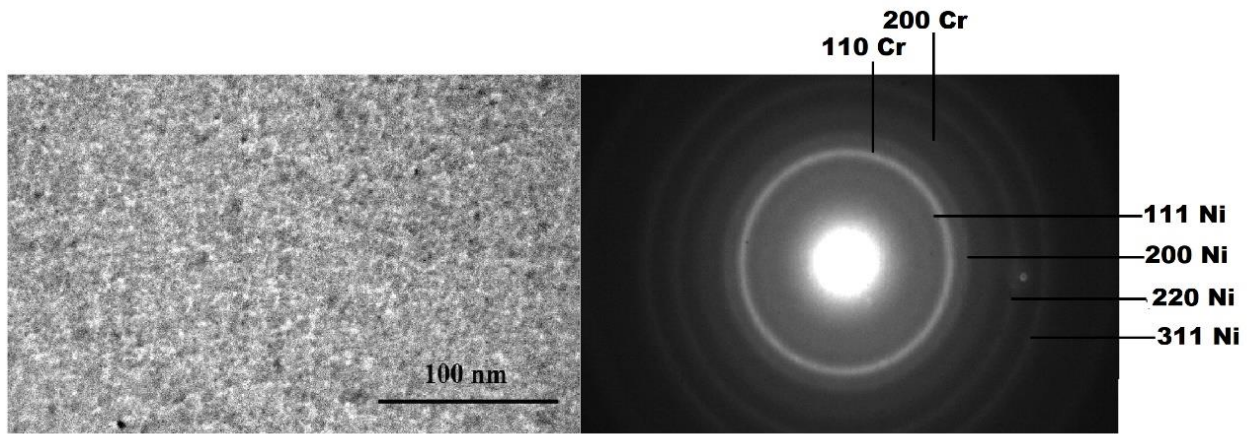


Рисунок 3.7 – Мікроструктура та електронограма двошарової композиції Ni/Cr у вихідному стані

Після відпалу (рис. 3.8) до температури 690 °C у системі Ni/Cr відбувається утворення фази Ni_2Cr з параметром ґратки $a = 0,356$ нм, лінії від чистого нікелю окремо майже не ідентифікуються. Також, на мікроелектронограмі системи з'являються слабкі лінії оксиду хрому Cr_2O_3 .

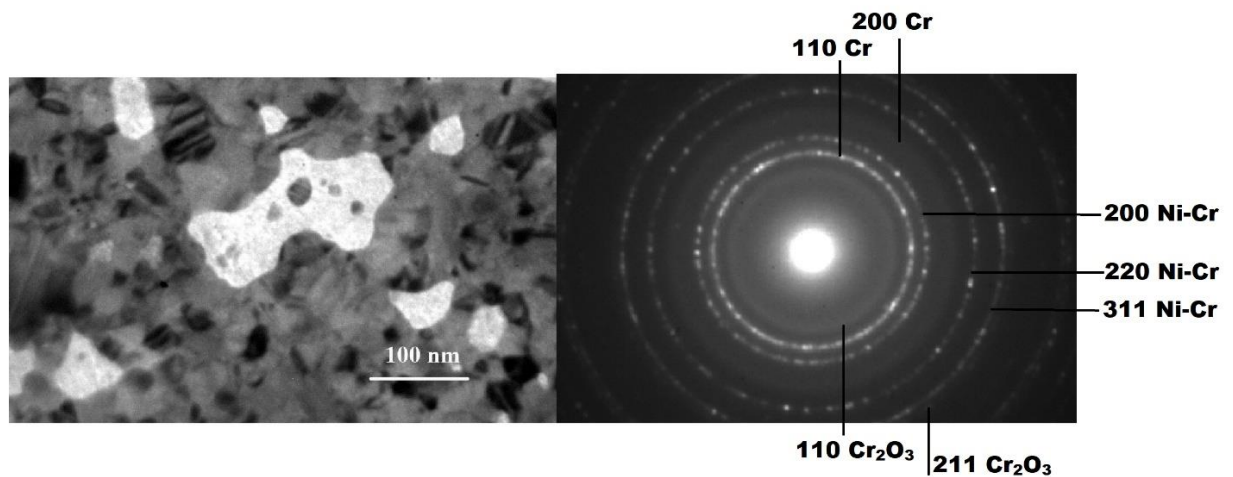


Рисунок 3.8 – Мікроструктура та мікроелектронограма двошарової композиції Ni/Cr після відпалу *in-situ* в колоні електронографа до температури 690 °C

Спостерігається збільшення розміру зерен майже вдвічі та утворення світлих областей розміром більше 100 нм.

Утворення цих областей може бути результатом процесу дифузії атомів Cr крізь шар Ni до поверхні з подальшим окисненням.

Результати досліджень для зразків оброблених в плазмі показали, що у невідпаленому стані (рис 3.9), незважаючи на певне конденсаційно-стимульоване взаємне проникнення атомів Cr та Ni, у системі зберігається індивідуальність шарів.

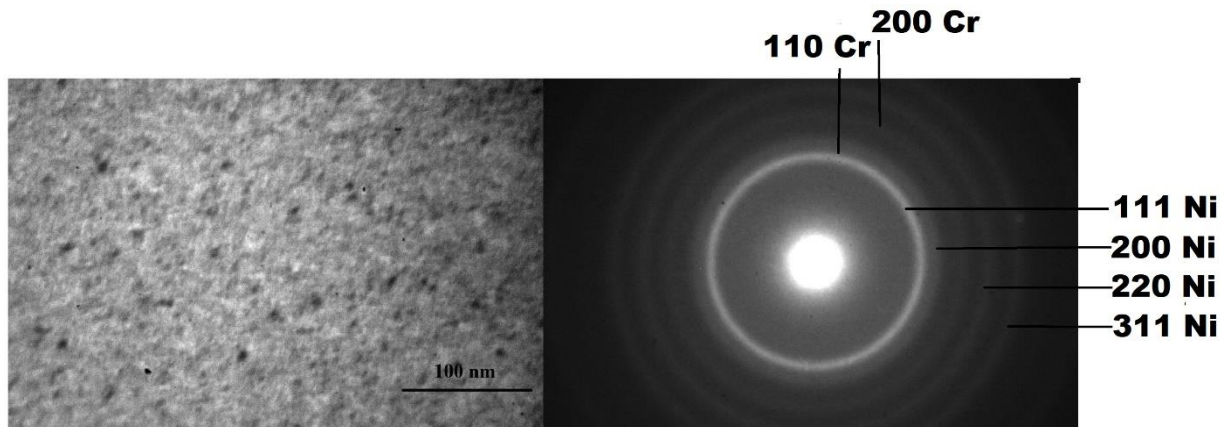


Рисунок 3.9 – Мікроструктура та мікроелектронограма системи Ni/Cr після йонно-плазмової обробки до відпалу

Подальший відпал композиції (рис 3.10) у вакуумі інтенсифікує взаємне проникнення атомів, проте не дуже суттєво. В цілому, у двох випадках система має двофазний склад ГЦК-Ni + ОЦК-Cr, хоча розмиття дифузійних профілів під час електронографічних досліджень може свідчити про можливість стабілізації тонкого проміжного шару у вигляді твердого розчину на основі Cr та Ni.

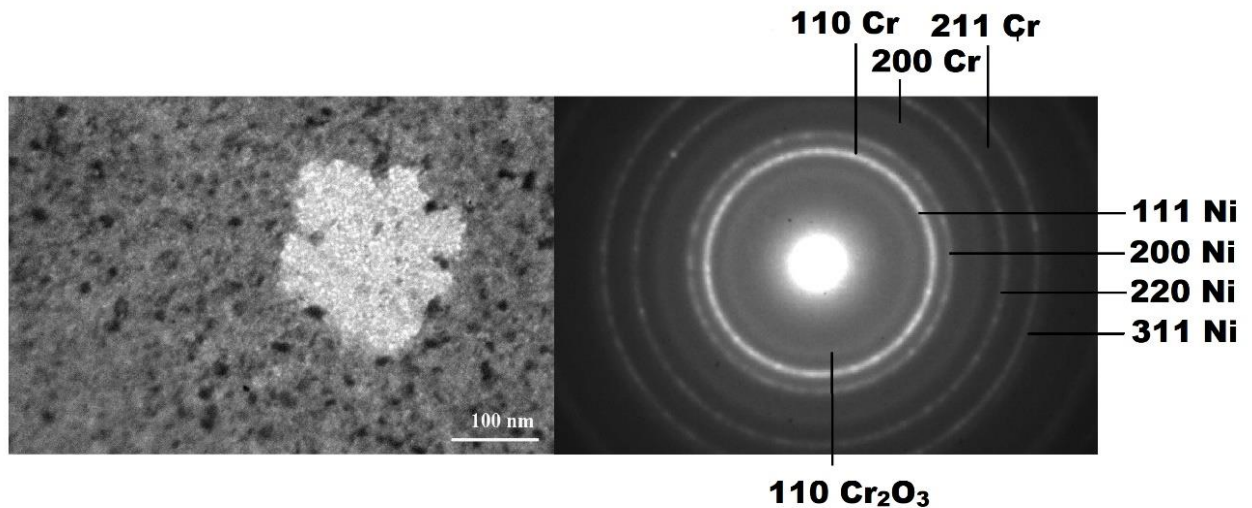


Рисунок 3.10 – Мікроструктура та мікроелектронограма системи Ni/Cr після йонно-плазмової обробки з подальшим відпалом *in-situ* в колоні електронографа до температури 690 °C

На мікроструктурі спостерігаються рівномірно розподілені зерна обох компонентів. На відміну від зразків, які не піддавалися йонно-плазмовій обробці, розмір зерен не збільшується, але наявність світлих макрообластей від оксиду хрому зберігається.

3.3 Особливості структурно-фазових перетворень у композиції Cu/Cr/Ni до та після йонно-плазмової обробки

На рис. 3.11 представлені результати електронографічного аналізу системи Ni (40 нм)/Cu (40 нм)/Cr (40 нм) у вихідному стані, а також після *in-situ* відпалу в колоні електронографа до температур 227 °C, 432 °C, 533 °C, 677 °C з наступним охолодженням до 44 °C. Ці результати відносяться до випадку, коли досліджувана композиція не піддавалась йонно-плазмовій обробці.

У вихідному стані на електронограмах зафіксовані рефлекси від Cu, період ґратки якої складає 0,363 нм, в той же час рефлекси від Ni та Cr практично не ідентифікуються.

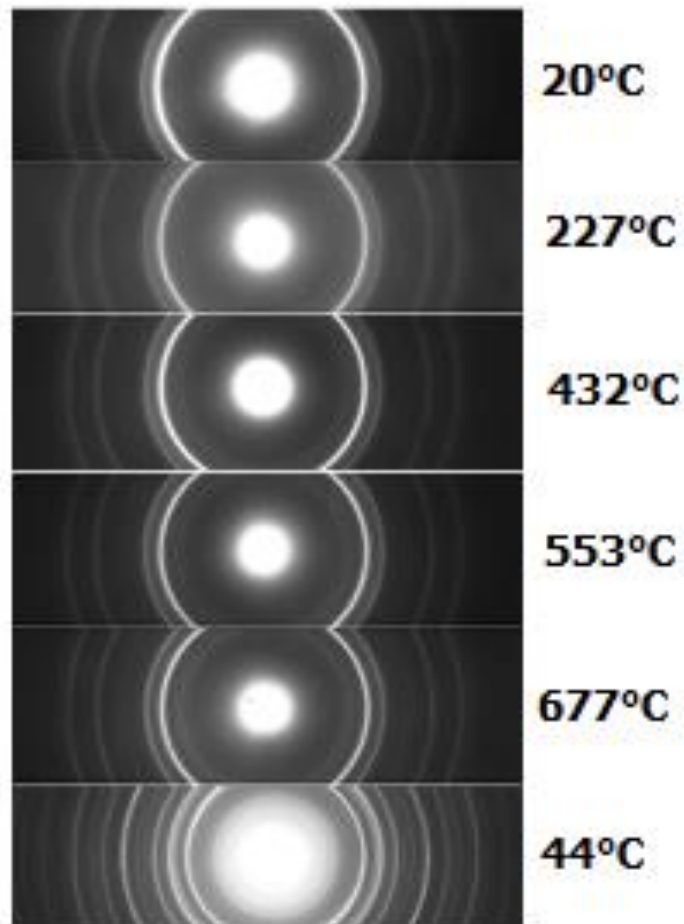


Рисунок 3.11 – Електронограми системи Ni/Cu/Cr під час відпалу *in-situ* в колоні електронографа

Збільшення періоду ґратки ГЦК-фази Cu не пов'язане з утворенням твердого розчину Cu-Ni, адже останнє повинно супроводжуватись не збільшенням, а зменшенням періоду, оскільки ці два компоненти повністю взаєморозчинні (період кристалічної ґратки Ni становить 0,352 нм).

Не спостерігається також рефлексів, які б відповідали твердому розчину Cr в Ni. Шар Cr ймовірно знаходиться в аморфному або близькому до нього стані.

Відпал супроводжується зростанням зерен Cu та утворенням складного оксиду NiCr_2O_4 з його переходом зі стану, близького до аморфного, до кристалічного стану. Цей перехід завершується за температур, вищих 670 °C (рис. 3.12).

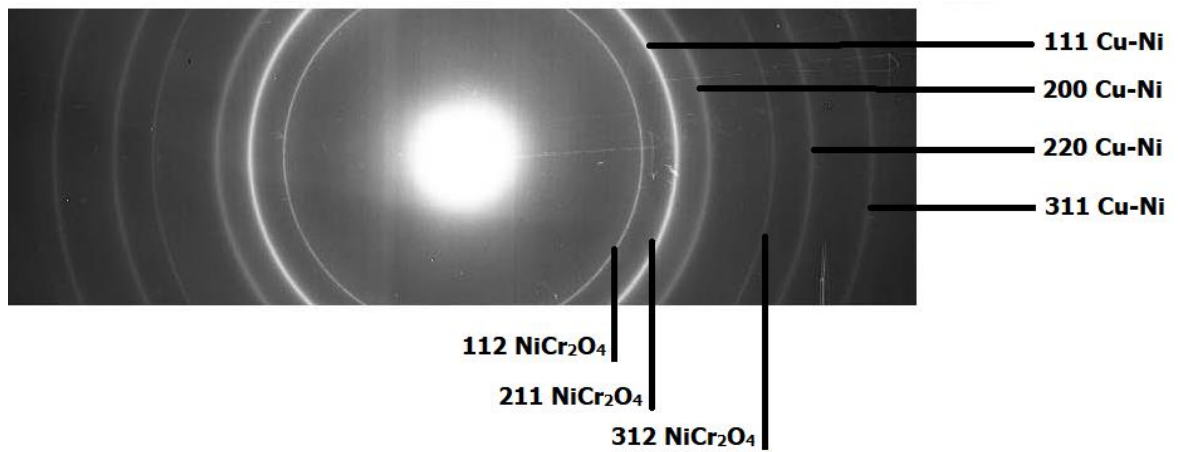


Рисунок 3.12 – Електронограма двошарової композиції Cu/Cr після відпалу *in-situ* в колоні електронографа до температури 665 °C

Спостерігається поява макрообластей, розмір яких не менше за 5 мкм (рис 3.13). Фазові перетворення у цих областях відбуваються із різною інтенсивністю. Початок перетворень відповідає температурному інтервалу від 450 °C до 500 °C, але в одних ділянках це перетворення завершується за температури 620 °C, а в інших – продовжується аж до температури 670 °C.

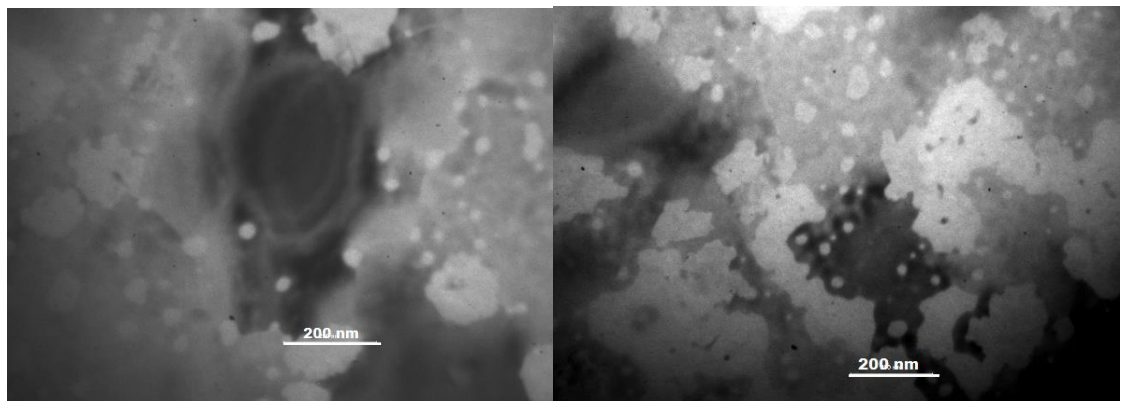


Рисунок 3.13 – Мікроструктура зразків системи Ni/Cu/Cr

На рис. 3.14 представлені результати сканування профілю інтенсивності дифракційної лінії (220) Cu. Після відпалу (рис 3.15) за підвищених температур проявляється розщеплення дифракційної лінії від ГЦК фази на основі міді.

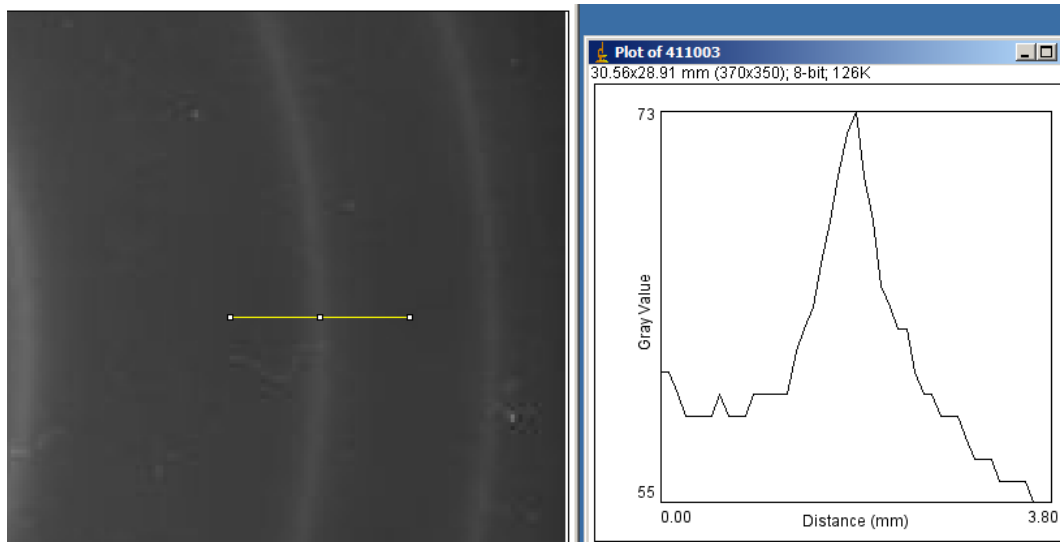


Рисунок 3.14 – Сканування профілю інтенсивності дифракційної лінії (220) Cu до відпалу системи Ni/Cu/Cr

Це можна пояснити тим, що під час відпалу формується твердий розчин Cu-Ni, але не зі змінною концентрацією, як можна було б очікувати в системах з необмеженою розчинністю компонентів, а з двома фіксованими значеннями періодів ґратки. Розрахунки періодів кристалічних ґраток за зміною рефлексу показують, що перше значення відповідає твердому розчину, збагаченому на Cu, а друге – твердому розчину на основі Ni.

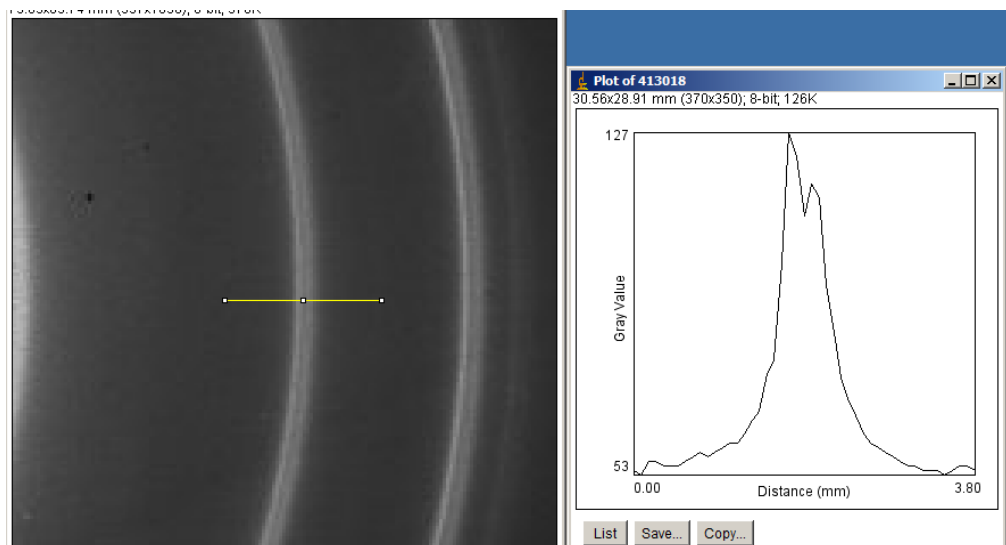


Рисунок 3.15 – Сканування профілю інтенсивності дифракційної лінії (220) Cu після відпалу

Достатньо гостра та симетрична (без так званих «хвостів») форма ліній вказує на те, що механізм взаємопроникнення атомів Cu та Ni не відповідає закону Фіка, а дифузія відбувається шляхом поглинання зерен одного шару зернами іншого. Тобто за механізмом дифузійно-індукованої зернограничної міграції (ДІГМ).

Велике значення періоду ґратки ГЦК-фази на основі Cu у вихідному стані можна віднести до факту наявності у конденсатах розтягуючих напружень, які релаксують під час подальшого відпалу.

Йонно-плазмова обробка досліджуваної системи (впродовж 15 хвилин) не змінює фазовий склад (рис 3.16)

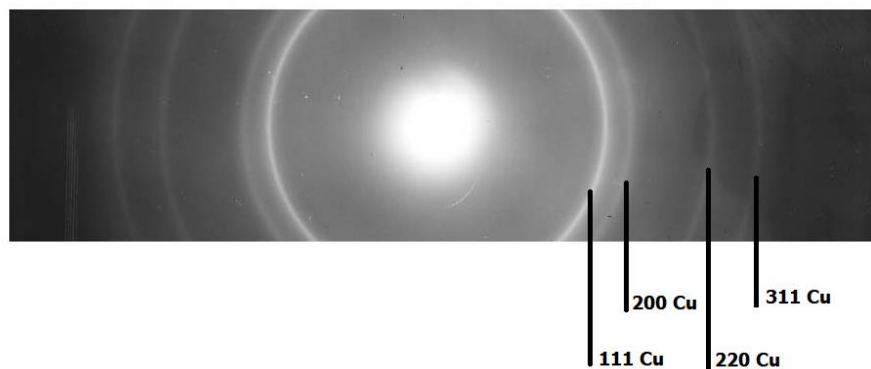


Рисунок 3.16 – Електронограма системи Ni/Cu/Cr після йонно-плазмової обробки впродовж 15 хвилин

Характер розташування дифракційних рефлексів відповідає фазі Cu з ГЦК-ґраткою, параметр якої складає порядку 0,363 нм. Слід відмітити, що і в цьому випадку рефлекси від шарів Ni та Cr не ідентифікуються окремо.

Відпал у плазмі шаруватої системи обумовлює формування того ж самого фазового складу, що і у вихідному стані, але з деякою відмінністю у динаміці процесу (рис. 3.17). По-перше, відпал до тих самих температур обумовлює збереження значної частини фази твердого розчину Cu-Ni, що підтверджується високим значенням інтенсивності лінії цього твердого розчину навіть за температури 750 °C.

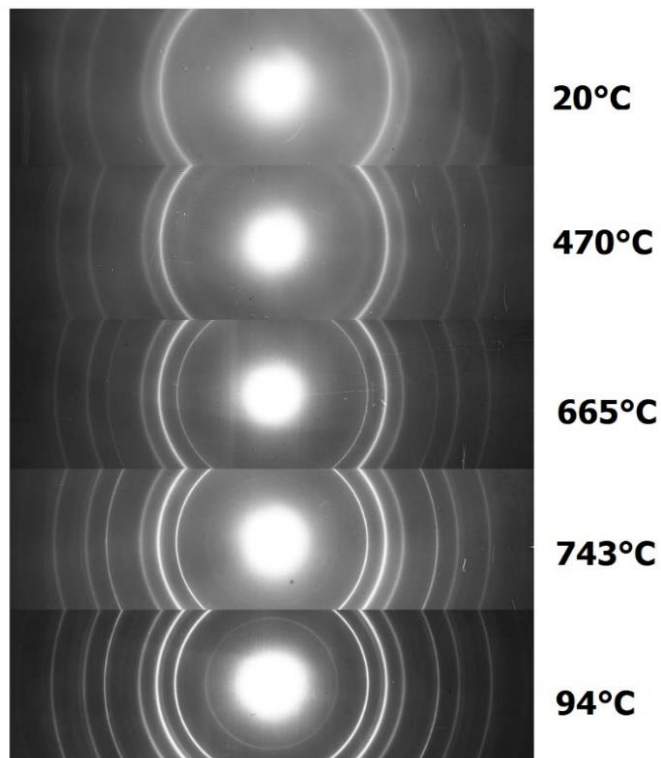


Рисунок 3.17 – Електронограми системи Ni/Cu/Cr після обробки в плазмі аргону впродовж 15 хвилин та подальшого відпалу *in-situ* в колоні електронографа

Також, спостерігається утворення двох твердих розчинів Cu-Ni, як і для першого випадку (рис 3.18).

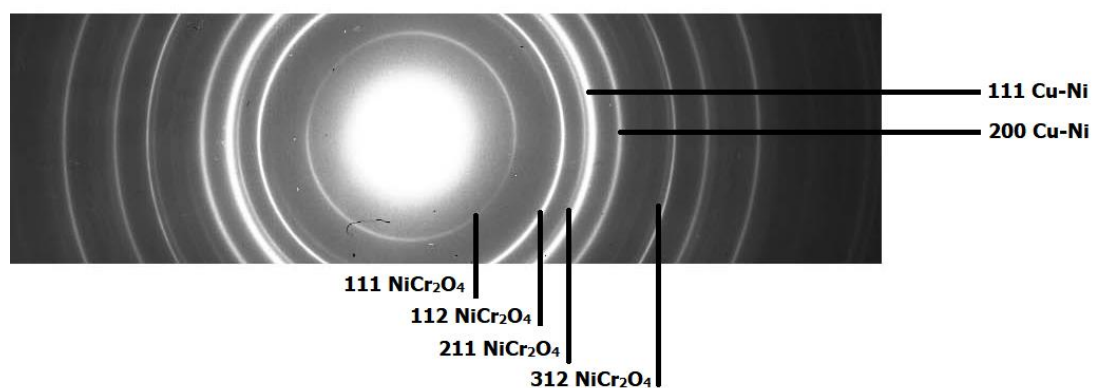


Рисунок 3.18 – Електронограма системи Ni/Cu/Cr після йонно-плазмової обробки впродовж 30 хвилин

Розщеплення ліній на великих кутах відсутнє. Спостерігається поява макрообластей, розмір яких не менше за 5 мкм (рис 3.19).

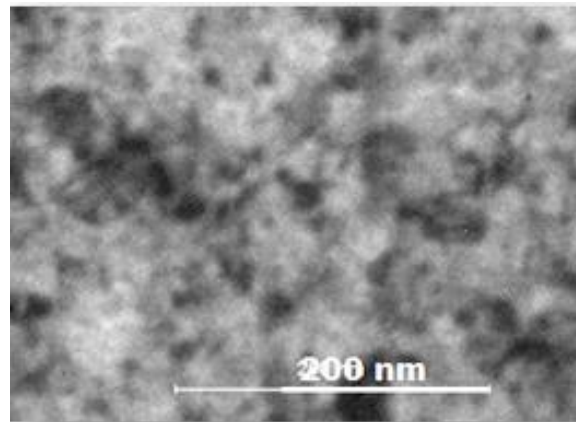


Рисунок 3.19 – Мікроструктура зразка системи Ni/Cu/Cr плазмової обробки та відпалі у вакуумі

Фазові перетворення у цих областях відбуваються із різною інтенсивністю. Початок перетворень відповідає температурному інтервалу від 450 °С до 500 °С, але в одних ділянках це перетворення завершується за температури 620 °С, а в інших – продовжується аж до температури 670 °С.

Утворення макрообластей відбувається, але з меншою інтенсивністю.

Як і для першої серії зразків формування складного оксиду NiCr_2O_4 починається за температур 450 °С – 550 °С, а завершується за температури 650 °С в одних областях, а в інших – це фазове перетворення продовжується до температури 750 °С. Після охолодження фазовий склад у вказаних областях ідентичний.

3.4 Визначення пошарового розподілу компонентів досліджуваної системи методом МСВЙ

Зйомка проводилась на мас-спектрометрі MS-7201M. У якості первинного пучка використовувались позитивні йони аргону з енергією 5 кеВ, струм розряду йонної пушки складав 0,4 мА, струм первинного пучка

на зразку – 15 мкА (розрахункова густина струму 2,5 мкА/мм²). Тиск напускання в камері складав $P_0 = 3,5 \times 10^{-4}$ Па.

Маски для підвищення чутливості за вторинними йонами під час досліджень не застосовувались, оскільки отвір в аноді гармати значно збільшено та діаметр йонного пучка перевищував діаметр стандартного коліматора установки. Середня швидкість йонного розпорошення – 2 нм/хв.

Розпорошення велося до характерного падіння сигналу. Візуальний контроль зразків показав, що плівки повністю розпорошені до підкладки.

Час розпорошення плівкових зразків приблизно вдвічі менший (12 хв. – 15 хв.) за розрахункову тривалість розпорошення тонкоплівкової композиції товщиною 60 нм (30 хв.).

На рисунках нижче представлені результати мас-спектрометрії вторинних йонів для вихідного стану зразків (рис. 3.20) та після йонно-плазмової обробки (рис 3.21). Слід відмітити, що досліджувана система є квазітришаровою у зв'язку із розвитком конденсаційно-стимульованої дифузії у процесі осадження металевих шарів.

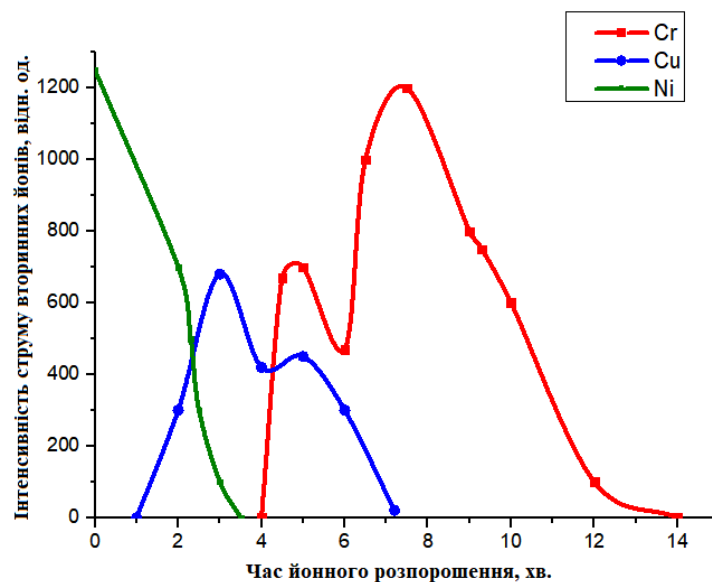


Рисунок 3.20 – Розподіл компонентів системи Ni/Cu/Cr за товщиною у вихідному стані

Результати МСВЙ для зразка після йонно-плазмової обробки показали, що атоми Cu активно дифундують у плівку Ni та накопичуються на зовнішній поверхні.

Відбувається насичення плівкової системи за усією товщиною киснем, що призводить до значного збільшення часу її йонного розпорошення.

Звертає на себе увагу інтенсивна взаємна дифузія атомів Cu та Ni з формуванням шару твердого розчину Ni-Cu, а також накопичення атомів Cr на границі розділу з цим шаром твердого розчину.

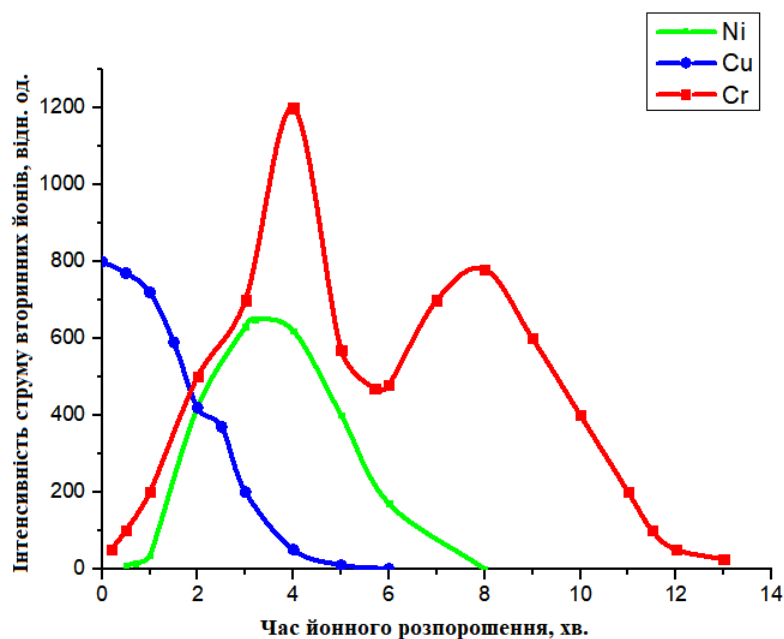


Рисунок 3.21 – Розподіл компонентів системи Ni/Cu/Cr за товщиною після йонно-плазмової обробки впродовж 30 хвилин

Можна бачити, що за таким механізмом на поверхні системи Ni/Cu/Cr формується тонкий шар Cu, що знаходиться в окисненому стані. За оцінками, товщина цього шару складає близько 5 нм.

Наступним є прошарок збагачений Ni, після якого спостерігається область твердого розчину Cu-Ni. Для цього випадку більш помітною стає дифузія атомів Cu та Ni у шар Cr, тобто в напрямку до підкладки. Спостерігається утворення складного оксиду NiCr_2O_4 .

3.5 Висновки до розділу 3

1. Досліджено особливості впливу попередньої йонно-плазмової обробки на структурно-фазові перетворення у тонких плівках Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr за умов термічного відпалу *in-situ* в колоні електронографа у вакуумі 10^{-3} Па до температур порядку 700 °С. Проведено порівняльний аналіз структурно-фазових перетворень та процесів взаємної дифузії компонентів в нанорозмірних системах за умов вакуумного термічного відпалу та термічного відпалу в аналогічному інтервалі температур з додатковою йонно-плазмовою обробкою в атмосфері аргону впродовж 15 хвилин. Встановлено наступні закономірності.

2. Після відпалу двошарової композиції Cu/Cr спостерігаються вихідні фази Cu та Cr та велика кількість оксидів Cu_2O , Cr_2O_3 та CuO з формуванням макрообластей розміром до 700 нм. Попередня йонно-плазмова обробка сприяє стабілізації оксидних фаз Cr в процесі відпалу, при цьому формування оксиду Cr_2O_3 на відміну від термічної обробки не спостерігається. Суттєво гальмуються процеси рекристалізації, максимальний розмір зерен зерен не перевищує 20 нм, оксиди міді відновлюються до чистої міді.

3. Після відпалу композиції Ni/Cr зберігається двофазний склад ГЦК-Ni + ОЦК-Cr з формуванням фази Ni_2Cr на границі розділу компонентів та оксиду Cr_2O_3 переважно на поверхні, розмір зерен збільшується майже вдвічі та утворюються макрообласті розміром більше за 100 нм. Утворення цих областей є результатом процесу дифузії атомів Cr крізь шар Ni до зовнішньої поверхні з подальшим окисненням. Додаткова йонно-плазмова обробка не зміню фазовий склад, але стабілізує структуру: розмір зерен Cr та Ni практично не відрізняється від вихідного стану.

3. Термічна обробка тришарової системи Ni/Cu/Cr супроводжується утворенням складного оксиду NiCr_2O_4 та зростанням зерен Cu з появою макрообластей розміром не менше за 5 мкм. Фазові перетворення у цих областях розпочинаються з 450 °С, а завершується за різних температур – 620 °С в одних ділянках та 670 °С – в інших, завдяки формуванню (на

відміну від масивного стану) двох різних твердих розчинів, що збагачені або на Cu, або на Ni. Дифузія Cu та Ni відбувається за механізмом дифузійно-індукованої зернограничної міграції. Попередня йонно-плазмова обробка не змінює фазовий склад, але інтенсифікує процес масоперенесення атомів Cu та Cr із глибинних шарів до зовнішньої поверхні зразків та гальмує процес міграції границь зерен.

4. Результати комплексних досліджень дозволяють зробити висновок, що застосування попереднього низькоенергетичного йонного впливу дозволить стабілізувати нанокристалічну структуру та контролювати перебіг окисно-відновних процесів під час подальшої термічної обробки і таким чином підвищити термічну стабільність плівкових елементів мікроприладобудування у процесі їх експлуатації.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Метою даного розділу є аналіз шкідливих та небезпечних факторів, які створюються в процесі дослідження структурно-фазових перетворень в тонких плівках Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr під час йонної та термічної обробках; аналіз чинників, що впливають на працездатність та розробка певних заходів спрямованих на усунення цих факторів та забезпечення оптимальних умов для проведення досліджень у лабораторії.

4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів

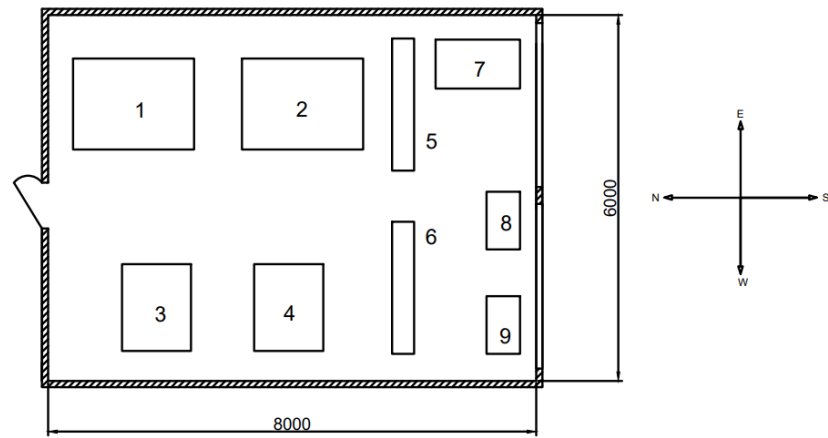
4.1.1 Аналіз параметрів приміщення та мікроклімату

Науково-дослідна робота проводилася на кафедрі лазерної техніки та фізико-технічних технологій КПІ імені Ігоря Сікорського в лабораторії № 403, 19 корпусу.

На план-схемі приміщення лабораторії (рис. 4.1) наведено розташування обладнання та робочих місць.

Розміри приміщення складають: ширина – 6 м, довжина – 8 м, висота – 3,8 м. Лабораторія, де працює двоє людей, має загальну площу 48 м^2 та об'єм 182 м^3 .

На одну людину, відведена площа складає 24 м^2 , а об'єм - 91 м^3 . Відповідно до ДСан ПіН 3.3.2-007-98 [27], де вказується, що на одну людину приходить не менше 6 м^2 площі та 20 м^3 , лабораторія повністю відповідає поставленим нормам.



1 – електроннограф ЕМР – 100; 2 – електронний мікроскоп ЕМВ – 100Л;
 3,4 – вакуумний універсальний пост ВУП-5М; 5 – шафа для інструментів;
 6 – книжкова шафа; 7 – стіл письмовий; 8,9 – комп’ютер;

Рисунок 4.1 – План-схема лабораторії № 403

Технологічний процес проведення НДР може бути чинником виробничих травм. Шкідливі та небезпечні фактори, які можуть мати місце при виконання особливих операцій магістерської дисертації наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Шкідливі та небезпечні фактори

| Найменування операцій | Обладнання | Потенційна небезпека |
|--------------------------------------|--------------------------|---|
| Термічне випаровування | Вакуумна установка ВУП-5 | Шум, рентгенівське та іонізоване випромінювання, ураження струмом |
| Плазмова обробка | Вакуумна установка ВУП-5 | Шум, видиме іонізоване випромінювання, ураження струмом. |
| Мас-спектрометрія вторинних йонів | Мас-спектрометр МС-7201М | Іонізоване випромінювання |
| Електроннографічне дослідження | ЕМР-100 | Іонізоване випромінювання, шум. |
| Електронно-мікроскопічне дослідження | ПЕМ-125К | Іонізоване випромінювання. |

Основним елементом ефективності, безпеки технологічної операції та виробничого процесу в цілому є правильна організація робочого місця. У даному випадку, стан робочого простору забезпечує безпечні дії з використовуваними матеріалами та експлуатацію лабораторного обладнання.

Допустимі та оптимальні показники швидкості руху повітря, температури та вологості робочої зони встановлюють “Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень” ДСН 3.3.6.042-99 [28]. Показники залежать від пори року та категорії важкості робіт, що проводяться у лабораторії. За важкістю науково-дослідна робота відноситься до категорії 1б. Даною категорією передбачається легка фізична робота, що виконується стоячи, сидячи або пов’язана з ходьбою та не потребує важких фізичних навантажень. Енерговитрати організму при цьому становлять 150 ккал/год.

Значення показників вологості повітря, температури та швидкості повітря для категорії робіт 1б у лабораторії наведено у табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Параметри мікроклімат робочої зони приміщення

| Категорія робіт | Параметр мікроклімату | Період року | Нормовані значення мікроклімату [22] | | Дані вимірювань |
|-----------------|-------------------------------|-------------|--------------------------------------|---------|-----------------|
| | | | Оптим. | Допуст. | |
| Легка 1 б | Температура, °C | Теплий | 22-24 | 28-30 | 25 |
| | | Холодний | 21-23 | 24-25 | 20 |
| | Відносна вологість повітря, % | Теплий | 40-60 | 55 | 48 |
| | | Холодний | 40-60 | 75 | 68 |
| | Швидкість руху повітря, м/с | Теплий | 0,2 | 0,1-0,3 | 0,2 |
| | | Холодний | 0,1 | 0,2 | 0,17 |

Виходячи з проведених вимірювань параметрів мікроклімату приміщення, можна зробити висновок, що показники не повністю відповідають оптимальним нормам, проте знаходяться в межах допустимих.

4.1.2 Аналіз освітлення виробничого приміщення

Правильно підібране освітлення приміщення забезпечує ефективність робочого процесу. Недостатня освітленість або надмірна може завдавати шкоди очам, а саме призводити до зниження гостроти зору, головного болю, тимчасового засліплення, розвитку короткозорості та ін.

Залежно від джерела світла освітлення може бути штучним, природним, суміщеним (недостатнє, за нормами, природне доповнюється штучним). У свою чергу штучне освітлення може бути загальним, локалізованим (концентрація світлового потоку на робочому місці) та комбінованим (використовується при високоточних роботах), а природне – боковим (в залежності від розташування вікон), верхнім та комбінованим [29].

За ДБН В.2.5-28-2006 [30] за характеристикою зорової праці дослідження магістерської дисертації відноситься до робіт середньої точності (розряд зорової зони IV) підрозряд ‘а’ – з найменшим об’єктом розпізнавання до 1.0 мм. Нормативне значення освітленості в такому випадку складає 750 лк – 300 лк .

У лабораторії № 403 застосовується система сумісного освітлення. В світлий час доби природним освітленням є наявність двох вікон, якого недостатньо. Тому нестача природного освітлення в приміщенні компенсується штучним. В якості загального освітлення використовуються люмінесцентні лампи типу ЛБ-40, місцеве освітлення – лампи розжарювання.

4.1.3 Аналіз складу повітря робочої зони

Вміст шкідливих речовин в повітрі лабораторії визначає його чистоту, згідно встановлених ГОСТ 12.1.005-88 [31] допустимих концентрацій шкідливих речовин виробничих приміщень. Наявність в повітрі робочої зони небажаних речовин залежить від використовуваної сировини, технологічного процесу.

Технологічний процес виконання науково-дослідної роботи не передбачає використання методів шліфування, травлення або полірування. Термічна та плазмова обробка проводилася у вакуумі, тому можливі випаровування виводилися за межі лабораторії. Вологе прибирання приміщення проводиться кожного дня. Виходячи з цього, вміст речовин, що можуть нашкодити здоров'ю дослідника не перевищують допустимих значень.

4.1.4 Аналіз рівня вібрацій та шуму

Шум – це будь-який небажаний звук, якій наносить шкоду здоров'ю людини, знижує його працездатність до 50%, а також може сприяти отриманню травми внаслідок зниження сприйняття попереджувальних сигналів [32].

Вібрація – це механічні коливання пружного тіла або механічної системи [33].

Основним джерелом вібрацій та шуму у лабораторії є вакуумний пост ВУП-5 та електронограф ЕМП-100. При роботі всього обладнання рівень шуму може перевищувати допустимі норми ДСН 3.3.6.037-99 [34] (загальний допустимий рівень шуму має складати не більше 75 дБ). Тривала робота в таких умовах може призвести до негативного впливу на нервову, серцево-судинну системи та зниження якості технологічного процесу дослідження.

Для зменшення впливу виробничого шуму та вібрацій у лабораторії застосовано звуко- та вібропоглиначі, особистий захист (беруші). Всі насосні пристрої встановлені на фундаменти або спеціальні підставки, джерела коливань зафіксовано окремо від опорних поверхонь.

Засоби захисту від вібрацій описані державним стандартом ДСН 3.3.6.039-99. «Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації» [35].

4.1.5 Виробниче випромінювання

Структурно-фазові дослідження тонкоплівкових композицій на основі Ni, Cu та Cr проводилися за допомогою методів МСВЙ (мас-спектрометр MS- 7201M), електроннографічного аналізу (електронограф ЕМР-100), електронної мікроскопії (мікроскоп ПЕМ-125K), що знаходяться в лабораторіях 19 та 9 корпусів. Всі вище наведені пристрої є джерелами іонізуючого випромінювання. Однак, за відсутності напруги в гарматі, закритих вікон, екранів пристрої є безпечним для дослідника та персоналу в цілому.

Іонізоване випромінювання – це різновид короткохвильового електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі до 10 нм. В якості джерела цього випромінювання, під час виконання НДР, може бути екран електронографа (прискорююча напруга в гарматі під час дослідження складає 75 кВ – 100 кВ). При зіткненні електронів, випущених з гармати до зразка, з екраном пристрою утворюється випромінювання. Для його поглинання та радіаційного захисту дослідника пристрій облаштований захисним склом, яке містить в собі свинець.

Ще одним вражаючим фактором випромінювання для дослідника є іонізація молекул повітря, пилу. Для запобігання негативних наслідків організму дослідника під час роботи, в лабораторії використовуються захисні та попереджувальні пристрої (дозиметри у разі потреби), проводиться інструктаж з техніки безпеки та організаційно-технічний контроль устаткування, допоміжних пристроїв.

4.2 Електробезпека в лабораторії

Електротехнічні засоби в приміщенні лабораторії ,згідно діючих правил безпеки електричних пристроїв ПУЕ-2017 [36], за небезпекою електротравм відноситься до класу приміщень без підвищеної небезпеки. В лабораторії де виконувалося дослідження з електроприлади, такі як електронограф ЕМР- 100

живиться напругою 380 В, електронний мікроскоп ПЕМ - 125К, дві установки ВУП-5 – 220 В.

Основними причинами ураження електричним струмом під час дослідження є дотик до струмоведучих частин під напругою, ушкодження ізоляції та заземлення пристроїв, помилкове включення установок, невиконання вимог безпеки, безвідповідальне відношення персоналу.

Ураження електричним струмом організму людини може призвести до загибелі або небезпечних наслідків типу опіків, пошкодження судин. Допустима напруга доторкання для організму за неаварійного режиму роботи установки не повинна перевищувати 3 В для змінного струму та 8 В для постійного (небезпечна частота 50 Гц – 60 Гц).

Щоб запобігти ураженню потрібно забезпечити недоступність частин, що проводять струм від торкання, пошкодження розеток, у разі виявлення, необхідно відремонтувати, перевірити та здійснити заземлення корпусів електроустаткування, перевірити системи перед експлуатацією.

У лабораторному приміщенні заземлення всіх приладів проведено правильно.

4.3 Вентиляція

Відповідно до ДБН В.2.5-67:2013 [37] обов'язковим етапом безпечного технологічного процесу є застосування пристроїв місцевої та загальнообмінної вентиляції з системами очищення повітря від шкідливих речовин.

При виготовленні зразків для науково-дослідної роботи методом термічного випаровування та подальшою плазмовою обробкою в установці ВУП- 5, викидів шкідливих речовин у атмосферу не відбувалося, так як уся газова атмосфера, що відкачувалась з вакуумного ковпака приладу виводилися по шлангам за допомогою форвакуумного насосу.

4.4 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях

Надзвичайні ситуації класифікують за характером походження подій (техногенного, природного характеру, соціальні, воєнні), ступенем поширення (державні, регіональні, місцеві, об'єктові), розміром людський втрат та матеріальних збитків.

Для того, щоб запобігти виникненню надзвичайних ситуацій, ведеться підготовка та реалізація комплексу правових, соціально-економічних, політичних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних та інших заходів, спрямованих на регулювання безпеки, проводиться оцінка рівнів ризику, завчасне реагування на загрозу виникнення надзвичайної ситуації на основі даних моніторингу (спостережень), експертизи, досліджень та прогнозів щодо можливого перебігу подій з метою недопущення їх переростання у надзвичайну ситуацію або пом'якшення її можливих наслідків.

В нашій країні, зазначені вище функції виконує Єдина державна система запобігання і реагування на надзвичайні ситуації техногенного і природного характеру, затверджена Постановою Кабінету Міністрів України від 3 серпня 1998 р. № 1198 [37].

4.4.1 Пожежна небезпека

Відповідно до НАПБ Б.03.002-2007 приміщення за пожежною та вибухово-пожежною небезпекою поділяють на категорії А, Б, В, Г і Д. В приміщенні категорії А наявні вибухопожежонебезпечні, горючі гази, легкозаймисті рідини з температурою спалаху не більше 28 °С, а також речовини та матеріали, здатні вибухати та горіти при взаємодії з водою, киснем повітря або один з одним у кількостях, що можуть утворювати вибухонебезпечні парогазоповітряні суміші, при спалахуванні яких розвивається надлишковий тиск вибуху в приміщенні, який перевищує 5 кПа. В приміщенні категорії Б присутні горючий пил чи волокна, легкозаймисті рідини з температурою спалаху більше 28 °С, горючі рідини у кількостях, що

можуть утворювати вибухонебезпечні пилоповітряні чи парогазоповітряні суміші, при спалахуванні яких розвивається надлишковий тиск вибуху в приміщенні, який перевищує 5 кПа.

В приміщенні категорії В присутні горючі та важкогорючі рідини, тверді та важкогорючі речовини та матеріали (в тому числі пил та волокна), речовини та матеріали, здатні при взаємодії з водою, киснем повітря або один з одним лише горіти, за умови, що приміщення, в яких вони наявні, не відносяться до категорій А і Б. В приміщенні категорії Г наявні негорючі речовини та матеріали в гарячому, розжареному чи розплавленому стані, процес обробки котрих супроводжується виділення променевого тепла, іскор та полум'я; горючі гази, рідини та тверді речовини, котрі спалюються чи утилізуються в якості палива. В приміщенні категорії Д 75 присутні негорючі речовини та матеріали в холодному стані) [37].

Дана лабораторія відноситься до приміщень категорії В. У випадку пожежі в приміщенні наявний вогнегасник ОУБ-3 та водопровід. На сходових клітках та у коридорах – шухляди з піском, вогнегасниками, пожежними кранами. План евакуації наведено на рис. 4.2.

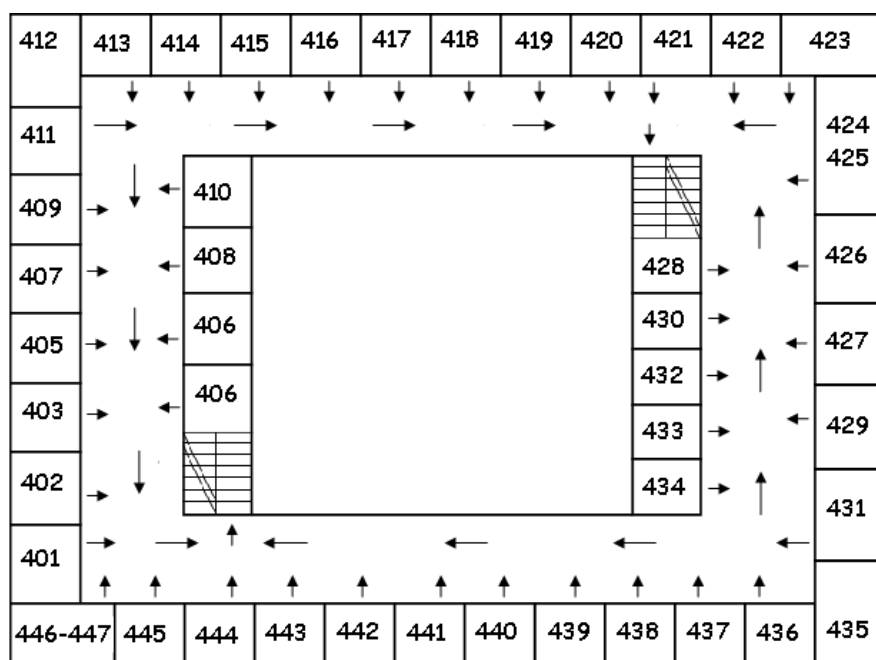


Рисунок 4.2 – План евакуації поверху під час пожежі

4.4.2 Вимоги безпеки в аварійних ситуаціях

Якщо відбудеться пробій електричної напруги на корпус електродугового агрегату, потрібно відключити рубильник і повідомити про це майстра або начальника ділянки.

Якщо будь-хто потрапить під напругу, потрібно відключити рубильник, потерпілого покласти на дерев'яну поверхню, під голову підкласти ватник та викликати швидку допомогу за телефоном 103. Якщо є необхідність, зробити потерпілому штучне дихання.

Якщо електродуговий агрегат загориться, потрібно відключити рубильник та приступити до гасіння пожежі за допомогою вогнегасника. Також необхідно викликати пожежну охорону за телефоном 101, сповістити про пожежу посадових осіб та, у разі одержання травм, сповістити про це майстра, начальника ділянки та звернутися в медпункт [38].

4.5 Висновки до розділу 4

1. Аналіз мікроклімату в лабораторії № 403, де проводилося дослідження цілком відповідає санітарним нормам.

2. Показники шкідливих чинників на організм людини, які виникають при дослідженні (шум, вібрації, освітленість та рівень випромінювання) не перевищують допустимих нормативних значень.

3. Стосовно пожежної безпеки лабораторія № 403 відноситься до приміщень пожежонебезпечних. Лабораторія обладнана необхідними засобами пожежогасіння.

5 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП ПРОЕКТУ

5.1 Опис ідеї проекту

Ідея проекту полягає у розробці тонкоплівкових резисторів, тензодатчиків та каталізаторів для відновлення, очистки газів. на основі наноплівкових матеріалів Ni/Cu/Cr (табл. 5.1).

Основною перевагою тонкоплівкової технології є отримання нетипових для масивного стану структури нових властивостей.

Дослідження подібних структур значно розширює спектр як експериментальних досліджень, так і практичних властивостей цих матеріалів, що мають перспективу використання у високих нанотехнологіях.

Перспективними для даного проекту є багатошарові композиції Ni(40 нм)/Cu(40 нм)/Cr(40 нм) осаджені на підкладинках SiO₂ та NaCl, піддані подальшому відпалу у вакуумі до 690 °C та плазмовій обробці.

Оцінювати ринкову спроможність матеріалів можна лише в обмеженому вигляді, так як дослідження структури та властивостей композицій досі тривають.

Таблиця 5.1 – Опис ідеї стартап-проекту

| Зміст ідеї | Напрямки застосування | Вигоди користувача |
|--|-----------------------|--|
| Розробка тонкоплівкових матеріалів для використання в якості резисторів та каталізаторів | Мікроелектроніка | Підвищена термічна стабільність матеріалів, зменшення розміру приладів, збільшення часу експлуатації пристроїв |

5.2 Розрахунок планової собівартості проведення дослідження

Собівартість дослідної роботи розраховувалася у відповідності з калькуляційними статтями витрат, таких як заробітна плата науково-

виробничого персоналу, єдиний соціальний внесок, вартість використаного обладнання та матеріалів, накладні витрати та інші прями невраховані витрати.

5.2.1 Визначення заробітної плати персоналу

Розрахунок заробітної плати науково-виробничого персоналу базується на визначенні трудомісткості робіт окремих виконавців та їх денної заробітної плати.

Під час проведення науково-дослідної роботи дослідження проводили чотири виконавці: провідний науковий співробітник, старший науковий співробітник, інженер-дослідник та технік. Для КПІ ім. Ігоря Сікорського місячні посадові оклади заробітної плати складають:

- провідного наукового співробітника – 9944 грн.;
- старшого наукового співробітника – 5549 грн.;
- інженера-дослідника – 4148 грн.;
- техніка – 3406 грн.

Денна заробітна плата кожного з виконавців визначається як місячна заробітна плата, поділена на середню кількість днів у місяці, враховуючи що кількість робочих днів на місяць становить 22.

Таким чином, величина денної заробітної плати виконавців складає:

- для провідного наукового співробітника – 452 грн.;
- старшого наукового співробітника – 252 грн.;
- інженера-дослідника – 190 грн.;
- техніка – 155 грн.

Трудомісткість виконання етапів науково-дослідної роботи наведено в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 – Трудомісткість макроетапів виконання науково-дослідної роботи

| Макроетапи науково-дослідної роботи | Трудомісткість, люд.-дні | | | |
|---|---------------------------------|-------------------------------|-------------------|--------|
| | Провідний науковий співробітник | Старший науковий співробітник | Інженер-дослідник | Технік |
| 1. Постановка задач та визначення напрямів дослідження | 2 | 2 | - | - |
| 2. Аналіз публікацій | 4 | 6 | 4 | - |
| 3. Розробка методики проведення досліджень | 3 | 4 | 9 | - |
| 4. Проведення експерименту: | | | | |
| 4.1 Зйомка та відпал зразків у вакуумі | - | 8 | 10 | 8 |
| 4.2 Електронографічне дослідження | 3 | 2 | 3 | 3 |
| 4.3 Трансмісійна електронна мікроскопія | 3 | 2 | 3 | 3 |
| 4.4 Пошаровий хімічний аналіз методом мас-спектрометрії вторинних йонів | - | 2 | 4 | 4 |
| 5. Обговорення результатів | 5 | 5 | 5 | - |
| Всього | 20 | 31 | 38 | 18 |

Величина фонду заробітної плати (ФЗП) обчислюється як сума добутків трудомісткості та денної заробітної плати кожного з виконавців:

$$\text{ФЗП} = 20 \times 452 + 31 \times 252 + 38 \times 190 + 18 \times 155 = 26\,862 \text{ грн}$$

5.2.2 Визначення розміру єдиного соціального внеску

Згідно з діючим законодавством єдиний соціальний внесок (Вс) складає 22 % від заробітної плати. $Vc = 0,22 \times 26\,862 = 5\,909,6$ грн

5.2.3 Визначення вартості матеріалів

В науково-дослідній роботі використовувалися зразки Ni/Cu/Cr на підкладках SiO₂ та NaCl. Витрати на основні (чистий Ni, Cu, Cr) та допоміжні матеріали, такі як фотопапір, проявник, фіксаж, фотоплівки листові та в катушках, в цілому складають 1230 гривень.

Транспортно-заготівельні витрати складають 10% від вартості всіх матеріалів.

Повна сума витрат на матеріали (См): $Cm = 1230 \times 1,1 = 1\,353$ грн

5.2.4 Визначення вартості спеціального обладнання і приладів

Всі дослідження в науково-дослідній роботі виконувались на обладнанні, що наявне в лабораторіях КПІ ім. Ігоря Сікорського.

5.2.5 Визначення витрат на службові відрядження

Окремі службові відрядження не планувались під час проведення науководослідної роботи.

5.2.6 Визначення вартості робіт і послуг сторонніх організацій

Послуги сторонніх організацій не використовувались під час виконання науково-дослідної роботи. Всі дослідження передбачені даною роботою виконувались в лабораторіях КПІ ім. Ігоря Сікорського.

5.2.7 Визначення інших прямих неврахованих витрат

Інші прямі невраховані витрати (Сінш) становлять 10 % від врахованих.

$$\text{Сінш} = 0,1 \times (26\,862 + 5\,909,6 + 1\,353) = 3\,412,6 \text{ грн.}$$

5.2.8 Визначення накладних витрат

Норматив відрахувань на накладні витрати (НВ) для КПІ ім. Ігоря Сікорського встановлений в розмірі 16 % планової суми прямих витрат на виконання науково-дослідної роботи.

$$\text{Нв} = 0,16 \times (26\,862 + 5\,909,6 + 1\,353 + 3\,412,6) = 6\,006 \text{ грн.}$$

5.2.9 Визначення планової кошторисної вартості науково-дослідної роботи

Планова кошторисна вартість науково-дослідної роботи визначається як сума витрат за окремими статтями вартості. Результати визначення вартості наведені у таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Планова кошторисна вартість науково-дослідної роботи

| Назва калькуляційної статті | Позначення | Сума | |
|---|------------|---------|-------|
| | | грн. | % |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1. Фонд заробітної плати виконавців теми | ФЗП | 26 862 | 61,7 |
| 2. Єдиний соціальний внесок | Вс | 5 909,6 | 13,56 |
| 3. Матеріали необхідні для виконання теми | См | 1 353 | 3,11 |

Продовження таблиці 5.4

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|-------|-----------|-------|
| 4. Спеціальне обладнання для наукових робіт | Соб | - | - |
| 5. Роботи і послуги сторонніх організацій | Сстор | - | - |
| 6. Витрати на службові відрядження | Свід | - | - |
| 7. Інші прямі невраховані витрати | Сінш | 3 412,6 | 7,84 |
| 8. Накладні витрати | Нв | 6 006 | 13,79 |
| Всього | | 43 543,12 | 100 |

Планова кошторисна вартість проведення науково-дослідної роботи становить 43 543,12 грн.

В таблиці 5.5 наведено аналіз сильних, слабких та нейтральних сторін проекту у порівнянні з конкурентами.

Таблиця 5.5 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

| № | Техніко-економічні характеристики ідеї | Потенційні товари/концепції конкурентів | | | |
|---|--|---|---------------------------------|------------------------|------------------------|
| | | Даний проект | Конкурент 1 Haldor Topsoe | Конкурент 2 Радіант | Конкурент 3 PHYCOMP |
| | | Каталізатори та тонкоплівкові резистори | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 2 | Собівартість матеріалу | Дешевший | Дорожчий | Дорожчий | Дорожчий |
| | | S | W | W | W |

Продовження таблиці 5.5

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| 4 | Термічна стабільність | Висока | Висока | Стандартна | Стандартна |
| | | W | W | N | N |
| 5 | Екологічність (обсяг відходів) | Стандартна | Стандартна | Стандартна | Низька |
| | | N | N | N | W |

*W (слабка сторона), N (нейтральна), S (сильна сторона)

Як видно з таблиці основною перевагою вибраної композиції є дешевизна та висока термічна стабільність.

Технології, які використовуються для виготовлення зразків, термічної та плазмової обробки представлено в табл. 5.6

Таблиця 5.6 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

| Технологія реалізації | Наявність технології | Доступність технології |
|------------------------------|----------------------|------------------------|
| Термічне напilenня у вакуумі | Технологія існує | Доступна |
| Термічний відпал у вакуумі | Технологія існує | Доступна |
| Плазмова обробка | Технологія існує | Доступна |

Таблиця 5.6 підтверджує той факт, що запропонований проект на сьогоднішній день може бути втіленим у життя.

Подальше дослідження подібних нанорозмірних структур значно розширює спектр як експериментальних досліджень, так і практичних властивостей цих матеріалів, що мають перспективу використання у високих нанотехнологіях та може бути використано у пропонованих нами каталізаторів та тонкоплівкових резисторах.

Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту наведено в табл. 5.7.

Таблиця 5.7 – Характеристика потенційного ринку

| № | Показники стану ринку (найменування) | Характеристика |
|---|---|---|
| 1 | Кількість головних виробників, од | Виробництвом каталізаторів та резисторів займаються компанії: 1. Haldor Topsoe; 2. Радиант; 3. PHYCOMP |
| 2 | Загальний обсяг продаж, грн/ум.од, 2019 рік | 150 млн. од. (всі виробники) |
| 3 | Динаміка ринку (якісна оцінка) | В 2020 р. випуск зросте до 50 млн.штук |
| 4 | Наявність обмежень для входу | Відсутні |
| 5 | Середня норма рентабельності в галузі | > 1 |

У табл. 5.8 наведено потенційні групи клієнтів, їх характеристики, та сформований орієнтовний перелік вимог до товару для кожної групи.

Таблиця 5.8 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

| № | Потреба, що формує ринок | Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку) | Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів | Вимоги споживачів до товару |
|---|--------------------------|---|---|---|
| 1 | Термічна стабільність | Виробництвом резисторів займаються компанії: 1 Haldor Topsoe; 2 Радиант; 3 PHYCOMP | Стандарти, Технічні регламенти, Специфікації, Обсяги закупок | Висока термічна стабільність, Низька собівартість, Великий час експлуатації |

Урахування ринку, а також вивчення ринкових загроз дозволяють спланувати напрями розвитку проекту з урахуванням стану ринкового середовища й потреб потенційних клієнтів.

По попередній оцінці ринку можна зробити висновок, що входження на ринок з даним стартап-проектом цілком можливе, адже споживчий ринок майже повністю переорієнтувався на нанорозмірні тонкоплівкові компоненти, типу каталізаторів та резисторів.

Після визначення потенційних груп клієнтів проведено аналіз ринкового середовища: розроблено таблиці факторів загроз стартап-проекту (табл. 5.9) та можливостей його реалізації(табл. 5.10).

Таблиця 5.9 – Фактори загроз стартап-проекту

| № | Фактор | Зміст загрози | Можлива реакція компанії |
|---|---|---|--|
| 1 | Нестабільність політичної та економічної ситуації | Зменшення кількості енергетичних та матеріально-технічних ресурсів, ріст цін на вихідні матеріали | Перехід на інші види опалення |
| | | Зменшення попиту | Приймання участі у програмах, в тому числі міжнародних, для залучення додаткових інвестицій. |

Таблиця 5.10 – Фактори можливостей стартап-проекту

| № | Фактор | Зміст загрози | Можлива реакція компанії |
|---|--|--|-------------------------------|
| 1 | Зменшення собівартості товару | Використання дешевших матеріалів | Збільшення обсягу виробництва |
| 2 | Збільшення термічної стабільності матеріалів | Нові можливості виготовлення пристроїв | Збільшення обсягу продажу. |

В таблиці 5.11 представлено SWOT- аналіз сильних та слабких сторін, а також можливостей та загроз стартап-проекту.

Таблиця 5.11 – SWOT-аналіз стартап-проекту

| | |
|---|--|
| <p>Сильні сторони:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Менша вартість; - Простота технології нанесення; - Можливість використання пристроїв при високих температурах. | <p>Слабкі сторони:</p> <p>Необхідність проведення більш детальних досліджень властивостей системи.</p> |
| <p>Можливості:</p> <p>Спрощення технології виготовлення резисторів, що призведе до зменшення їх собівартості.</p> | <p>Загрози:</p> <p>Висока конкуренція на ринку.</p> |

Дослідження плівкових композицій на основі системи досі триває, тому оцінити ринкову спроможність та створити маркетингову модель товару неможливо, але вони є перспективними для використання як каталізатори та тонкоплівкові резистори.

5.3 Висновки до розділу 5

1. Проведено оцінку ринкових можливостей стартап-проекту, що полягає у розробці тонкоплівкових резисторів, тензодатчиків та каталізаторів для відновлення, очистки газів. на основі наноплівкових матеріалів Ni/Cu/Cr.

2. Впровадження даного проекту на світовий ринок є перспективним тому, що підвищення термічної стабільності дає змогу підвищити надійність створення таких пристроїв. Натомість впровадженню можуть перешкоджати висока конкуренція на ринку та високі вимоги до якості.

ВИСНОВКИ

1. Проведено аналіз літературних джерел, виявлено, що загальні закономірності механізмів та кінетики дифузії, а також вплив фактора нанорозмірності на процеси структурно-фазових перетворень у тонкоплівкових системах Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr на даний час не є остаточно встановленими навіть для випадку термічної обробки.

2. Ознайомлено з методикою електронографічного та електронно-мікроскопічного досліджень, методами дифракції високої енергії та ВІМС, за допомогою яких були отримані дані, щодо вакуумно-конденсованих двошарових тонкоплівкових систем. Для вирішення задач, поставлених у роботі, були підібрані такі режими та параметри приладів, як забезпечили отримання максимально можливої інформації про структуру та склад нанорозмірних металевих шарів при термічному та йонному впливах.

3. Досліджено особливості впливу попередньої йонно-плазмової обробки на структурно-фазові перетворення у тонких плівках Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr за умов термічного відпалу *in-situ* в колоні електронографа у вакуумі 10^{-3} Па до температур порядку 700 °С.

4. Після відпалу двошарової композиції Cu/Cr спостерігаються вихідні фази Cu та Cr та оксиди з формуванням макрообластей розміром до 700 нм. Попередня йонно-плазмова обробка сприяє стабілізації оксидних фаз Cr в процесі відпалу, суттєво гальмує процеси рекристалізації.

5. Відпал композиції Ni/Cr призводить до збереження двофазного складу ГЦК-Ni + ОЦК-Cr з формуванням фази Ni_2Cr оксиду Cr_2O_3 переважно на поверхні. Додаткова йонно-плазмова обробка не змінює фазовий склад, але стабілізує структуру: розмір зерен Cr та Ni практично не відрізняється від вихідного стану.

6. Термічна обробка тришарової системи Ni/Cu/Cr супроводжується утворенням складного оксиду NiCr_2O_4 та зростанням зерен Cu з появою макрообластей розміром не менше за 5 мкм. Попередня йонно-плазмова

обробка не змінює фазовий склад, але інтенсифікує процес масоперенесення атомів Cu та Cr із глибинних шарів до зовнішньої поверхні зразків та гальмує процес міграції границь зерен.

7. Аналіз мікроклімату в лабораторії №403, де проводилося дослідження задовольняє всім нормам. Показники шкідливих чинників на організм людини, які виникають при дослідженні (шум, вібрації, освітленість та рівень випромінювання) не перевищують допустимих нормативних значень. Лабораторія обладнана необхідними засобами пожежогасіння.

8. Проведена оцінка ринкових можливостей стартап-проекту показує, що провадження даного проекту на світовий ринок є перспективним. Натомість цьому процесу можуть перешкоджати конкуренція на ринку та високі вимоги до якості

CONCLUSIONS

1. The analysis of references is carried out, it is revealed that the general laws of mechanisms and diffusion kinetics, as well as the influence of nanoscale factor on the processes of structural-phase transformations in thin-film systems Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr are not even definitively established for the case of heat treatment.

2. Studied with the methods of *in-situ* high-energy electron diffraction and electron microscopy, high energy diffraction methods and SIMS, which were used to obtain data on vacuum-condensed two-layer thin-film systems. To solve the problems set in the work, such modes and parameters of devices were selected as to provide the maximum possible information about the structure and composition of nanosized metal layers under thermal and ionic influence.

3. The peculiarities of the influence of preliminary ion-plasma action on structural-phase transformations in thin films Cu/Cr, Ni/Cr, Ni/Cu/Cr under conditions of *in-situ* thermal annealing in an electron graph column in vacuum of 10^{-3} Pa to temperatures of the order of 700 °C.

4. After annealing of the Cu/Cr composition, the initial Cu and Cr phases and oxides with the formation of macroregions up to 700 nm in size are observed. Preliminary ion-plasma treatment helps to stabilize the oxide phases of Cr during annealing, significantly inhibits the recrystallization process.

5. Annealing of the Ni/Cr composition leads to the preservation of the two-phase composition of FCC-Ni + BCC-Cr with the formation of the Ni₂Cr phase of Cr₂O₃ oxide mainly on the surface. Additional ion-plasma treatment will not change the phase composition, but stabilizes the structure: the grain size of Cr and Ni is almost no different from the initial state.

6. Heat treatment of a three-layer Ni/Cu/Cr system is accompanied by the formation of complex NiCr₂O₄ oxide and the growth of Cu grains with the appearance of macroregions with a size of at least 5 nm. Preliminary ion-plasma action does not change the phase composition, but intensifies the process of mass

transfer of Cu and Cr atoms from the deep layers to the outer surface of the samples and inhibits the migration of grain boundaries.

7. Analysis of the microclimate in the laboratory № 403, where the study was conducted, satisfies all standards. Indicators of harmful factors on the human body that occur during the study (noise, vibration, light and radiation levels) do not exceed the allowable regulatory values. The laboratory is equipped with the necessary fire extinguishers.

8. The assessment of the market opportunities of the startup project shows that the implementation of this project on the world market is promising. Instead, this process can be hampered by market competition and high quality requirements.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Hyunbok L. Effect of Ar ion sputtering on the surface electronic structure of indium tin oxide. / L.Hyunbok // *Applied Science and Convergence Technology*. 2016. Vol. 25, № 6. P. 128–132.
2. Alov N.V. Ion-beam reduction of the surface of tantalum higher oxide. / N.V. Alov, D.M Kutsko // *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2011. Vol. 5, № 2. P. 259–262.
3. Parida S.K. Low energy ion beam modification of Cu/Ni/Si (100) surface. / S.K. Parida, V.R. Medicherla, D.K. Mishra // *Bulletin of Materials Science*. 2014. Vol. 37, № 7. P. 1569 – 1573.
4. Сидоренко С.І. Дифузія вметалевих плівках з мікро- та нанорозмірною структурою. / С.І. Сидоренко, М.О. Василь'єв, С.М. Волошко // Київ: Наукова думка, 2011 – 567 с.
5. Волошко С.М. Масоперенос у поверхневих шарах та на межах розділу плоскошарових систем на основі перехідних металів: автореф. дис. ... д.ф.-м.н.: Київ, ІТП НАНУ, 1998, 29 с.
6. Schmetterer C. A new investigation of the system Cu/Cr. / C. Schmetterer, H. Flandorfer, W. Klaus // *Science Direct. Intermetallics*. 2007. Vol. 15. P. 869 – 884.
7. Одиногорец Л.В. Влияние барьерных подслоев Cr и Ta на термическую стабильность пленок Cu на подложке Si / Л.В. Одиногорец, С.И. Проценко, А.И. Салтыкова // *Металлофизические новейшие технологии*. 2000. Т.21, № 8, с. 21 – 30.
8. Study of oxidation process of Cr/Cu/Cr thin film electrode / Y. Junlin W. Weixiang, L. Zhilong, G. Tailiang // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2009. Vol. 70. P. 1496–1500.
9. Petley V. Microstructural and mechanical characteristics of Ni–Cr thin films / V. Petley, S. Sathishkuma, K.H. Thulasi Raman // *Materials Research Bulletin* 2015. Vol 66. P. 59-64.

10. Danişman M. Effect of Cr content on mechanical and electrical properties of Ni–Cr thin films / M. Danişman, N. Cansever // Journal of Alloys and Compounds. 2010 Vol. 493(1-2). P. 649–653.
11. Huan-Yi C. Developmens of the physical and electrical properties of NiCr and NiCrSi Single-layer and bi-layer nano-scale thin film resistors / C. Huan - Yi, C. Ying -Chung, L. Chi-Lun // Nanomaterials, 2016. Vol 6.
12. Lacy F. Developing a theoretical relationship between electrical resistivity, temperature, and film thickness for conductors. / F. Lacy // Nanoscale Res Lett. 2011. Vol. 6. P. 636.
13. Бурик І. П. Електрофізичні властивості двокомпонентних та гетерогенних плівкових матеріалів на основі перехідних d-металів: дис. ... канд. фіз.-мат.наук: 01.04.07. Суми, 2011. 155с.
14. Масоперенесення у нанорозмірних шарах перехідних металів під дією йонно-плазмового оброблення / А.К. Орлов, І.О. Круглов, І.Є. Котенко, та ін. // Металлофизика и новейшие технологии. 2017. Т. 39, № 3. С. 349-361.
15. Тонкоплівкові матеріали та технології їх одержання / Є.П. Калинушкін та ін. // Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2009. – 175 с.
16. Батавин В.В. Контроль параметров полупроводниковых материалов и эпитаксиальных слоев / В.В. Батавин – Электроника. – 1998 – № 9. С. 6–14.
17. Heera P. Nanoparticle characterization and application. / P. Heera, S. Shanmugam // International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences. 2015. Vol. 4. № 8. P. 379-386
18. Guo D. Mechanical properties of nanoparticles: Basic and applications. / D. Guo, G. Xie, J. Luo // Journal of Physics D: Applied Physics. 2014.
19. Томас Г. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. / Г. Томас // Пер. с англ. Под ред. Б.К. Вайнштейна – М: Наука, 1983 – 320с.
20. Akbari B. Particle size characterization of nanoparticles. / B. Akbari, M. Tavandashti, M. Zandrahimi // Iranian Journal of Materials Science and Engineering. 2011 Vol. 8. № 2.

21. Васильев К.В. Плазменно-дуговая резка – перспективный способ термической резки / К.В. Васильев // Сварочное производство. 2002. №9 С. 28 - 32.
22. Балановский А.Е. Основные вопросы теории плазменного поверхностного упрочнения металлов (Обзор. Часть 1) / А.Е Балановский // Упрочняющие технологии и покрытия. 2015. № 12, С. 18-30.
23. Ultrafine particles emitted by flame and electric arc guns for thermal spraying of metals. / D. Bemer, R. Regnier, at all. // Annalis of Occupational Hygiene. 2010. Vol. 54. № 6.
24. Structural and phase transformation in nanoscale Cu/Cr system under heat and ion actions / I.O. Kruhlov, I. E. Kotenko, V. A. Hryshchenko at all // Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 2019, Vol. 41, No. 1, pp. 1 – 11.
25. Чорноус А. М. Розмірні ефекти в електрофізичних властивостях нанокристалічних плівкових систем в умовах взаємної дифузії та фазоутворення : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня док. ф.-м. наук : спец. 01.04.07 “Фізика твердого тіла” / А. М. Чорноус. – Суми, 2006. – 37 с.,14
26. Шпетний І.О. Формування структури і електрофізичних властивостей плівок на основі V, Cr, Co, і Ni при фазоутворенні та взаємній дифузії : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. ф.-м. наук : спец. 01.04.07 “Фізика твердого тіла” / І. О. Шпетний. – Суми, 2005. – 23 с.]
27. ДСанПіН 3.3.2.007-98 – Державні санітарні правила і норми роботи з візуальними дисплейними терміналами (ВДТ) електронно-обчислювальних машин.
28. ДСН 3.3.6.042-99. – Державні санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень.
29. Природне і штучне освітлення: (СНиП П-4-79) : ДБН В-2.5-28-2006. – (2006.10.011). – К. : Мінбуд України, 2006. – 9 с.
30. ДБН В 2.5-28-2006. Природне і штучне освітлення. – [Чинний від 2006- 10-01]. – К. : Держстандарт України, 2008.

31. ГОСТ 12.1.005-88. ССБТ. – Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

32. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку: ДСН 3.3.6.037-99. – [Чинний від 1999-12-01]. – К. : Міністерство охорони здоров'я України, 1999.

33. Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації: ДСН 3.3.6.039-99. – [Чинний від 1999-12-01]. – К. : Міністерство охорони здоров'я України, 1999.

34. ДСН 3.3.6.037-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку.

35. ДСН 3.3.6.039-99. Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації.

36. ПУЕ-2017. Правила улаштування електроустановок. – К.: Міненерговугілля України, 2017. – 617 с.

37. Охорона праці та цивільний захист: підручник / О. Г. Левченко, О. І. Полукаров, В. В. Зацарний, Ю. О. Полукаров, О. В. Землянська, за ред. О. Г. Левченка; М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т України «КПІ ім. Ігоря Сікорського». – Київ: Основа, 2019. – 472 с.

38. Розділ з охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях у магістерських дисертаціях: Рекомендації до виконання [Електронний ресурс], навч. посіб. для студ. спеціальності 132 «Матеріалознавство» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: О. Г. Левченко. – Електронні текстові дані (1 файл: 326 Кбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 24 с